



TITLE:

浸透理論を用いた協力現象の研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

小田垣, 孝

CITATION:

小田垣, 孝. 浸透理論を用いた協力現象の研究. 京都大学, 1975, 理学博士

ISSUE DATE:

1975-11-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k1670>

RIGHT:

學位申請論文

小田垣 孝

理
215 西
1-4

浸透理論を用いた 協力現象の研究

小田垣 孝

目 次

第一章	序 論	1
第二章	絶対0度における二元合金の 飽和磁気モーメント	19
第三章	粒子間に相互作用のある系の有 限温度における浸透過程	39
第四章	臨界点より上の流体金属におけ る金属-非金属転移への応用	59
第五章	ベータ格子における温度に依存 する浸透過程	76
	ま と め	100
	謝 辞	102

Appendices

103

参考文献

122

第一章 序 論

物理現象の中には、「流体」が無秩序に「媒質」中をひろがって行く」という見地からながめられるものが数多く存在する。ここで、「流体」及び「媒質」は、一般的にそのように呼ばれるものである。例えば、溶媒中への溶質の拡散、結晶中の電子の移動、多孔質物質中への液体の浸透等の現象において、それぞれ溶媒、結晶、多孔質物質を「媒質」、又溶質、電子、液体を「流体」と見なすことができる。更に、ある地域内における伝染病の蔓延、集団内の情報の伝達等の社会的現象においても、地域の住民、集団を「媒質」、伝染病、情報を「流体」と見なすことが出来るであろう。「流体」の無秩序な運動の機構は、「流体」自身に帰す事ができるとともに、「媒質」に帰す事もできる。前者は拡散過程 (diffusion process) と呼ばれるのに対し、後者は浸透過程 (percolation process) と呼

ばれる。

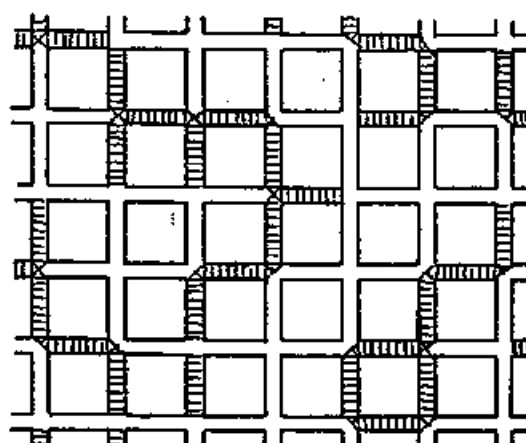
1957年に、Broadbent 及び Hammersley¹⁾ によって初めて導入された浸透理論 (percolation theory) は、浸透過程が重要な役割をはたす数多くの現象に適用され、成果をあげてきた。^{2,3)} 例えば、希薄強磁性体の臨界濃度の推定、無秩序系の電氣的性質の記述等に応用されている。浸透理論は、物質の空間的な構造に着目するため、無秩序系の研究における一つの有力な方法論である。浸透理論に基づいた研究は、現象をモデル化し、部分の完全な理解を介せずに対象の全体的な性質を把握する事を目的とし、要素論的方法論に基づく研究に對抗するものである。

以下、簡単に浸透理論の紹介を行い、その具体的な応用例を示そう。

無限につながった格子点とボンドからなる格子を考える。二種類の浸透過程を考えることができる。一つは、ボンド過程と呼ばれ、格子の各ボンドが確率 p で“開かれ、

確率 $1-p$ で“閉じられる”。開かれた二つのボンドが一つの格子点を共有する時、その二つのボンドは互いに“つながった”という。(図1参照) 互いにつながった開かれたボンドは、クラスターを形成する。一つのクラスターに属する開かれたボンドの総数を、そのクラスターの“大きさ”という。他の浸透過程はサイト過程と呼ばれ、格子点の各格子点が確率 p で仮想的な“粒子”によって占められる。最近接格子点に存在する二個の粒子は、その間のボンドを通して互いに“つながった”といわれる。互いにつながった粒子はクラスターを作る。一つのクラスター中の粒子の総数を、そのクラスターの“大きさ”という。(図2参照) サイト過程では、とくに確率 p を“密度”と呼ぶ。これらの二つの過程は密接な関係があり、M.E. Fisher⁴⁾ によってボンド過程がサイト過程に含まれる事が示されている。

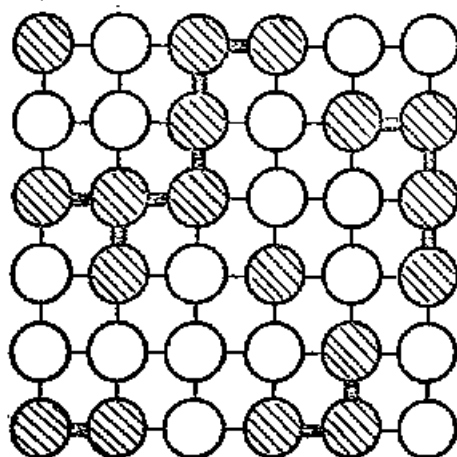
今、 p の値を連続的に 0 から 1 まで変化さ



— : OPEN BOND

▨ : CLOSED BOND

図1. ホント浸透過程



▨ : Particle

○ : Hole

図2. サイト浸透過程

せよう。 ρ の値が十分小さい間は、どのクラスターの大きさも有限であろう。 又、 ρ の値が十分 1 に近ければ、 \mathcal{L} の中には無限に大きなクラスターが出現する。 そこで、 $\rho \leq \rho_0$ の系では全てのクラスターが有限の大きさであり、 $\rho > \rho_0$ の系では無限に大きなクラスターが出現するという、臨界的な確率 ρ_0 が存在すると考えられる。 ρ_0 を臨界浸透確率 (CPP) 又は、サイト過程では臨界浸透密度 (CPD) と呼ぶ。 形式的には、 ρ_0 は次のように定義される。

サイト過程を考える。 \mathcal{L} の任意の格子点 (ボンド過程では、ボンド。以下同様) が、大きさが N 以上のクラスターに属する粒子 (開いたボンド) によって占められる確率を $P_N(\rho)$ とする。

$$P(\rho) = \lim_{N \rightarrow \infty} P_N(\rho) \quad (1.1)$$

によって定義される $P(\rho)$ は、浸透確率

(percolation probability) と呼ばれ^{*)}, 任意の格子点 (ボンド) が無限に大きなクラスターに属する粒子 (開いたボンド) によって占められる確率を表わす。 p_0 は次のように定義される。

$$p_0 = \text{Sup} \{ p \mid P(p) = 0 \} \quad (1.2)$$

浸透理論の主な課題は, 様々な格子に対して二つの過程の $p_0, P(p)$ を求める事である。現在の所, 解析的な方法に基づいて解かれているのは, いくつかの例外を除いて存在しない。主に級数展開の方法, モンテカルロ法によって, p_0 の値が決定されている。表 1 に, 現在求められている p_0 の値を示す。 $p_0(b),$

⁵⁾
*) $P(p)/p$ を浸透確率と呼んでいる文献もある。
 $P(p)$ は, 全格子点に対する, 無限に大きなクラスターに属する粒子が占めた格子点の割合を表わす。

Lattice	Monte Carlo				Series Method	
	$\rho_0(b)$		$\rho_0(s)$		$\rho_0(b)$	$\rho_0(s)$
Honeycomb	0.640	—	0.688	0.679	0.6527*	0.700
Kagome	—	0.435	—	0.655	—	0.6527*
Square	0.493	0.498	0.581	0.569	0.5000*	0.590
Triangular	0.341	0.349	0.493	0.486	0.3473*	0.5000*
Diamond	0.390	—	0.436	—	0.388	0.425
s.c.	0.254	—	0.325	—	0.247	0.307
b.c.c.	—	—	—	—	0.178	0.243
f.c.c.	0.125	—	0.199	—	0.119	0.195
h.c.p.	0.124	—	0.204	—	—	—
	Ref. (6) Ref. (7)		Ref. (7) Ref. (8)		Refs. (9) and (10)	

* Exact solutions.

表 1.

$\rho_0(s)$ は、それぞれボンド過程、サイト過程の臨界浸透確率を表わす。

解析的に厳密解の得られている例は、一定の配位数を持つ Bethe 格子 (又は Cayley Tree) に於ける浸透過程である。Fisher 及び Essam¹¹⁾ は、母関数の方法によって配位数 z の Bethe 格子の臨界浸透確率は、ボンド過程、サイト過程によらず $1/(z-1)$ である事を示した。更に彼等は、浸透確率 $P(p)$ 有限の大きさをもつクラスターの平均の大きさ $S(p)$ に対する表式を与えた。図 3 は、彼等によって得られた

$P(\rho)$, $S(\rho)$ 及び任意の格子点 (ボンド) が有限の大きさをもつクラスターに属する粒子 (開かれたボンド) で占められる確率 $F(\rho)$ の図である。

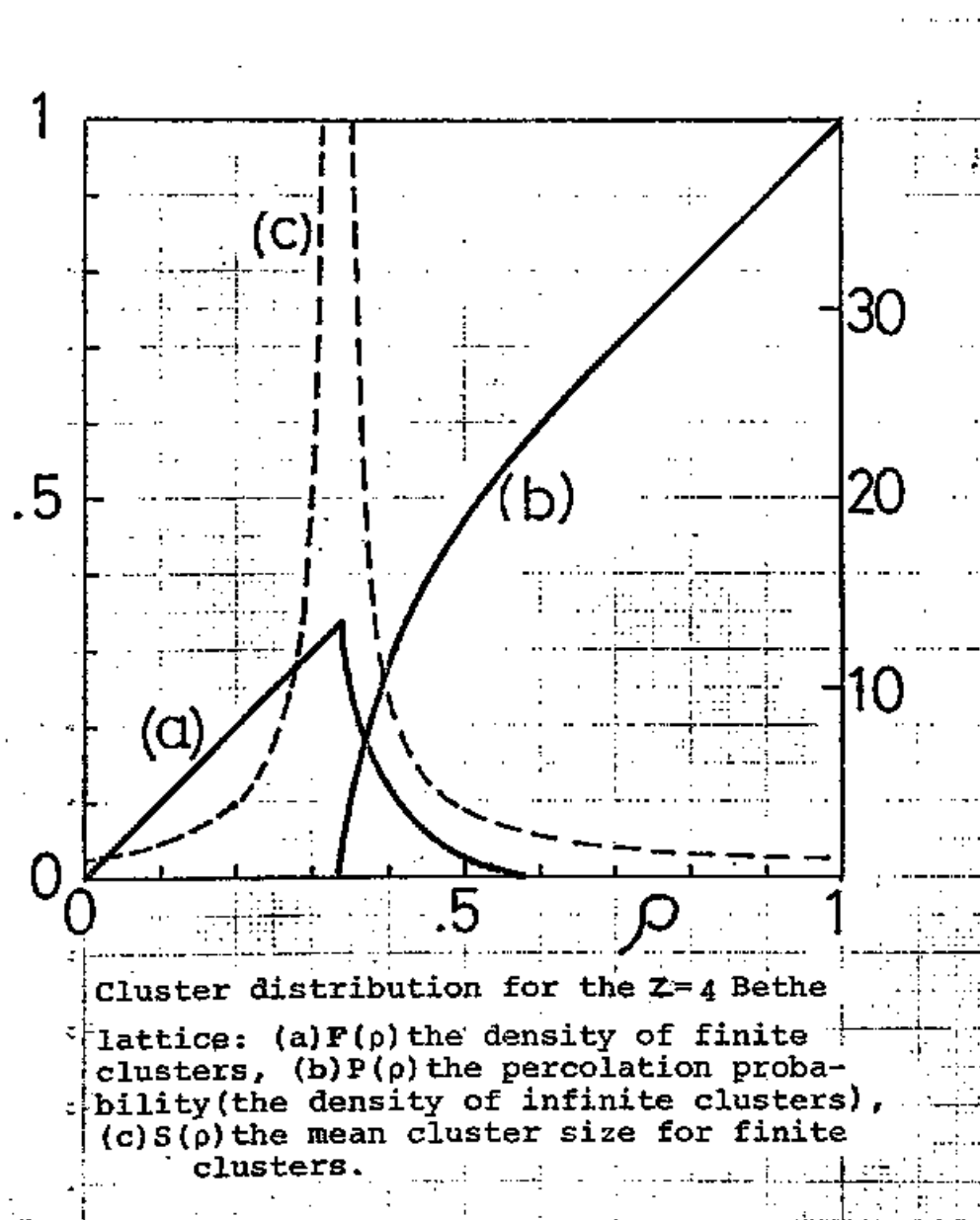


図. 3.

表 1 に示した臨界浸透確率は、格子の次元数のみで決められる形にまとめられる事が経験的に知られてゐる。ボンド過程に対しては、格子の次元数を d 、配位数を z とすると、

$$z p_0(b) = \frac{d}{d-1} \quad (1.3)$$

という関係式が数%の誤差の範囲で成り立つことが、Vyssotsky 等⁶⁾によって指摘された。即ち、二次元格子に対しては $z p_0(b) = 2$ 、三次元格子に対しては $z p_0(b) = 1.5$ が、表 2 に示すように厳密ではないが、よい近似で成立する。サイト過程に対しては、Schur 及び Zallen¹²⁾ が導入した critical volume fraction (CVF) が、よい近似で次元不変数になっている。CVF は、臨界浸透確率 $p_0(s)$ に格子の充填因子 f を掛けることによって得られる。充填因子とは、各格子点に置かれた、直径が格子間隔に等しい球（二次元の場合は円板）によって占められる体積（面積）の、格子全

体の体積（面積）に対する割合を表わす。表 2 に示すように、

$$f \rho_0(s) \equiv v_0 = \begin{cases} 0.45 \pm 0.02 & (\text{二次元格子}) \\ 0.15 \pm 0.01 & (\text{三次元格子}) \end{cases} \quad (1.4)$$

が成立する。

Lattice	z	$\rho_0(b)$	$z\rho_0(b)$	f	$\rho_0(s)$	$f\rho_0(s)$
Honeycomb	3	0.6527	1.96	0.61	0.700	0.427
Kagome	4	—	—	0.68	0.653	0.444
Square	4	0.5000	2.00	0.79	0.590	0.466
Triangular	6	0.3473	2.08	0.91	0.500	0.455
Diamond	4	0.388	1.55	0.34	0.425	0.145
S.C.	6	0.247	1.48	0.52	0.307	0.160
B.C.C.	8	0.178	1.42	0.68	0.243	0.165
F.C.C.	12	0.119	1.43	0.74	0.195	0.144
H.C.P.	12	0.124	1.49	0.74	0.204	0.151

表. 2.

これらの次元不変数を用いれば、結晶格子が定義できない連続物質（とくに液体）、無定形物質などにも浸透理論を適用することができ。例えば、サイト過程の応用では、粒

子の大きさが現象に応じて決められ、その粒子の占める体積（面積）の割合が ν_0 を越えれば、その粒子は無限に大きなクラスターを形成してゐると考えるのである。

次に、浸透理論の具体的な応用例をいくつか紹介しよう。

例1. 果樹園における植樹 — ホンド過程²⁾

正方格子の格子点に植樹されるとしよう。その時、一つの木に生じた虫害が全体に広がらないように植樹しなければならない。その為に、隣り合った木に虫害が伝染する確率が正方格子の臨界浸透確率 $p_0(b, S)$ 以下になるような間隔で植樹される。

例2. 希薄強磁性体 — サイト過程^{2, 13, 14, 15)}

Fe-Cr 合金のように強磁性体と非磁性体の混晶では、非磁性体の割合が増すとキュリー点が減少し、遂にある濃度で0となる。最近接スピニ間相互作用のみを

もつイジング模型をとり、絶対0度を考える。最近接格点を占めた二個の強磁性イオンに局在するスピンは、その方向をそろえる。この時、二個の強磁性イオンは、“つながった”と行うことにすると、無限に大きな強磁性イオンのクラスターが存在する時にのみ系は強磁性を示す。従って、キュリー温度が0度になる強磁性イオンの濃度は、臨界浸透確率 $p_0(s)$ に一致することになる。

無秩序系の電気伝導の問題には、最近とくに多くの応用がなされている。伝導電子の局在-非局在の判定^{16,17,18,19)}、モデル実験によって求められた電気伝導度と浸透確率との対応づけ^{20~25)}、電気伝導の機構の分類等^{26,27)}に応用されている。ここでは、最も典型的な応用例である古典的電子の局在について論じた Zallen & Scher¹⁸⁾ の議論を紹介しよう。

例3. 無秩序物質中の古典的な電子の局在-

非局在の判定——次元不変数の応用
無秩序なポテンシヤル $V(\vec{r})$ 中を運動する古典的な電子を考える。電子の全エネルギーを E とすれば、電子は $V(\vec{r}) < E$ を満足する空間内でのみ運動する。

$$\phi(E) = \int_{V(\vec{r}) < E} d\vec{r} / \int d\vec{r}$$

によって定義される関数 $\phi(E)$ は、エネルギー E の電子が運動しうる空間の割合を表わす。 $\phi(E) > \nu_0$ の時には、その空間は無限に広がっている。 $\phi(E_c) = \nu_0$ となる E_c がモビリティ・エッジを与える。例えば、三次元空間でガウス分布をするポテンシヤルに対しては、 $\nu_0 = 0.15$ とすれば、 $E_c = \bar{V} - 1.03 V_{rms}$ を得る。但し、 \bar{V} 、 V_{rms} はそれぞれ平均値及び分散を表わす。

上に紹介した浸透理論及びその応用では、

つながりを形成する“粒子”（“開かれたボンド”）は、周囲の粒子の配置によらず一定の確率で各格点（ボンド）を占めると仮定されている。一方実在の系では、むしろ粒子間に相互作用があるのが普通であり、系の温度が無限大でない限り粒子の配置には相関が存在する。従って、実際の応用にあたっては、粒子間に相互作用のある系の有限温度状態に於ける浸透過程を考えねばならない。

粒子間に相互作用のある系の浸透過程は、Kikuchi¹⁵⁾によって考察された。彼は、互いに相互作用する二種類の原子 A , B が熱平衡分布する系における B 原子の浸透過程を論じ、次のような方法によって、臨界浸透確率の温度依存性を求めた。 A , B 二種類の原子の配置は、Helmholz の自由エネルギーが最小という条件で決められる。この時、エントロピーの計算には、cluster variation²⁸⁾法の pair 近似を用いる。次に、 B 原子の各クラスターに仮想的に $+$, $-$ の符号をつけ、

B^+B^- 原子対が出現しないという条件の下で、 A, B^+, B^- からなる系のエントロピー（上と同様に pair 近似で求める）最大の条件から、 B^+ 原子と B^- 原子の密度の差を求める。 B 原子の割合を ρ 、 A, B 原子の配置によって決められた $A-B$ 原子対の割合を y_{AB} 、格子の配位数を z とすれば、 $\rho > ((z-1)/(z-2)) \cdot y_{AB}$ の条件が満たれる時、 B^+ 原子と B^- 原子の密度に差のある解が出現する。このことから、彼は臨界浸透確率に対する次の表式を与えた。

$$\rho_0(s) = \frac{z-1}{(z-1)^2 - (z-2)^2(1 - e^{-4\beta E'})} \quad (1.5)$$

但し、 $\beta = 1/kT$, $4E' = 2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}$

$-\varepsilon_{AA}, -\varepsilon_{AB}, -\varepsilon_{BB}$ は、 $A-A, A-B, B-B$ 各原子対の相互作用エネルギー。

k はボルツマン一定数、 T は温度。

(1.5) 式によれば、 $\rho_0(s)$ は E' の正負に応じて図 4 に示すような温度依存性を示す。(1.5) 式の欠点は、 $T = \infty$ に於いて従来得られてい

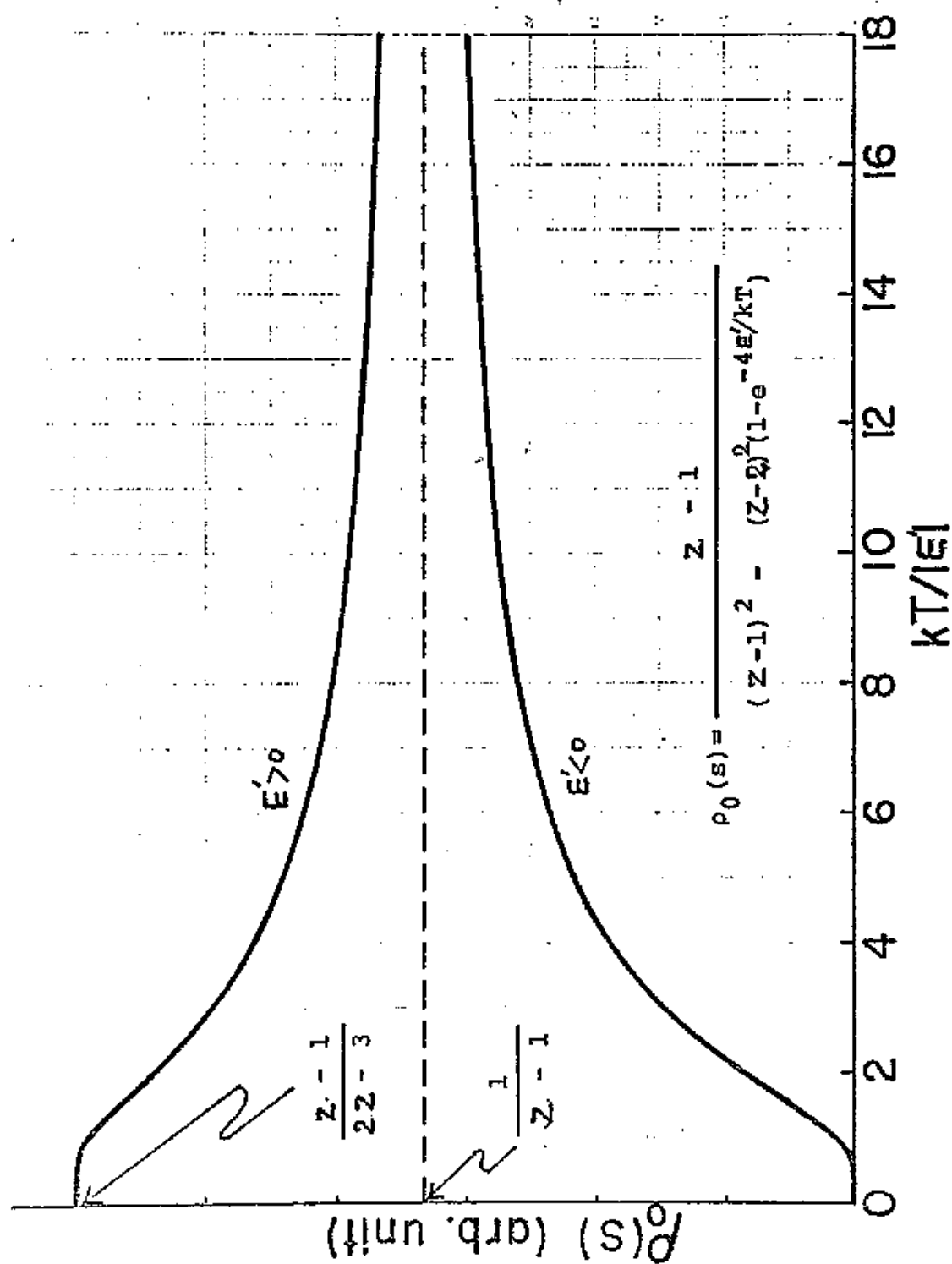


図.4. 臨界遷移確率の温度依存性 (Kikuchi, 1970)
この図は $Z=4$ として描かれている。

る値と一致しない事である。即ち、 $T = \infty$ においては、 A, B 原子は完全に無秩序に配列する為、温度に依存する臨界浸透確率は $T = \infty$ で従来の値に一致しなければならないが、(1.5)式はかなり小さい値を与える。これは、(1.5)式を導く時に用いられた近似が、系の空間的な構造を十分取り入れていない事によるものと考えられる。浸透理論の応用のためには、臨界浸透確率、浸透確率の近似によらない、より正確な温度依存性を求める必要がある。

この論文では、従来の浸透理論の応用、浸透理論の有限温度系への拡張及びその応用が行なわれる。まず第2章では、従来の温度に依存しない浸透理論が、 $Fe-Ni$ 等の強磁性イオン、反強磁性イオンからなる二元合金に応用され、絶対0度における飽和磁気モーメントの組成依存性が求められる。それによって、これらの合金の示す奇妙な磁氣的性質に対する局在スピンの模型の立場からの解釈が行なわれる。第3章では、有限温度における

浸透過程が考察される。まず、熱力学的極限を用いて温度に依存する浸透確率，臨界浸透確率を定義し，例として二次元正方格子イジコグ系における十スピンの浸透過程を考察する。計算機実験によって，浸透確率，臨界浸透確率の温度依存性を求める。第4章においては，臨界点より上の流体金属 (Supercritical fluid metals) における金属-非金属転移が格子気体模型に基づいて考察される。温度に依存する浸透理論を用いて，金属-非金属転移点の温度依存性及び等密度線に沿った電気伝導度の温度依存性が求められ，それらに対する流体の空間的構造の効果が調べられる。

第5章では，ベータ格子上の格子気体の温度に依存する浸透過程が，母関数の方法を用いて厳密に与えられる。浸透確率，臨界浸透確率などの厳密な温度依存性が与えられる。又，「浸透転移」という新しい概念が導入され，格子気体における浸透転移が考察される。

第二章 絶対0度における二元合金の 飽和磁気モーメント

§2.1 実験事実及び従来の解釈

Fe-Ni 系の謂ゆるインバー合金は、特徴のある性質を示す事が知られている。²⁹⁻³¹⁾ その名の由来する普通の金属に比べて一〜二桁小さい熱膨張係数だけでなく、大きな正の体積磁歪、飽和磁化の急激な温度変化、強磁場磁化曲線の大きな勾配などが知られている。又、種々の物性の組成依存性を見ると、図5に模式的に示されているように熱膨張係数、キュリー温度、飽和磁気モーメントの急激な減少及び残留抵抗の急激な上昇が特定の組成の近傍でおこる事が観測されている。インバー合金の特徴である異常に小さい熱膨張係数は、その磁氣的性質と密接な関係があると考えられている。²⁹⁾ 即ち、大きな正の体積磁歪を持つため、その温度の上昇による強磁性の

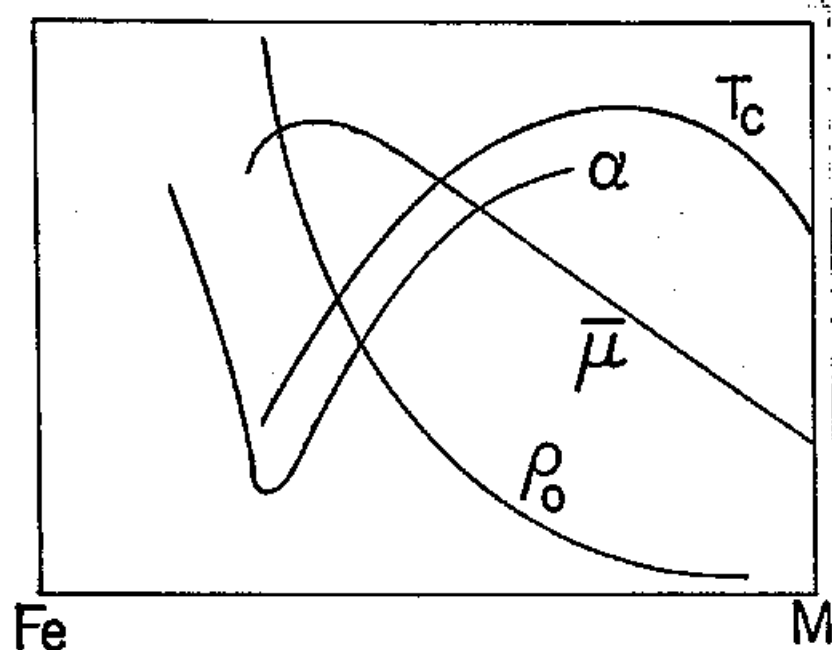


図. 5.

 T_c : キューリー温度 α : 熱膨張係数 $\bar{\mu}$: 飽和磁気モーメント ρ_0 : 残留抵抗

消失に伴って体積が収縮し，通常の熱膨張を打消す事によって，観測されているような小さな膨張係数を示すと考えられている。この現象論に従えば，問題を何故体積磁歪が正で大きな値を持つか及び何故キューリー温度，飽和磁気モーメントが図5に示されたような組成依存性を持つかと二つに分けて考える事が出来るであろう。ここでは，後者，特に飽和磁気モーメントの組成依存性について考察する。

インバー合金の飽和磁気モーメントの組成依存性については，多くの解釈が試みられて

いる。Kondorsky と Sedov³²⁾ は, Fe-Ni 合金に対し最近接スピンの間の交換相互作用が, 各スピン対について,

$$J_{NiNi} > 0, J_{NiFe} > 0, J_{FeFe} < 0 \quad (1.6)$$

を満足するイジング模型を用いた。彼らは, 分子場近似の範囲で, Ni, Fe 各原子上に局在するスピンと - スピンの割合が同じであると仮定すれば, 飽和磁気モーメントがある臨界組成でスレーター-ポーリング曲線からはずれ 0 になり, 更に $|J_{NiNi}| \simeq |J_{NiFe}| \simeq |J_{FeFe}|$ とすればその臨界組成が $Ni_{0.29}Fe_{0.71}$ である事を示した。

Sidorov と Dorochenko³³⁾ は, Ni-Mn, Ni-Fe, Pd-Fe の各合金に対し, 交換相互作用は (1.6) と同じ不等式を満足すると仮定し, 更に反強磁性スピン (Mn または Fe) は, その最近接格子点に同種のスピンの多くが存在する時は必ずしも平行に配列せず, 傾いた方向を向くとする事によって, 実験事実とよくあう飽和磁気

モーメントの組成依存性を得た。又、R. J. Weiss³⁴⁾は γ -Feには二つの異なる電子状態 γ_1 , γ_2 が存在すると仮定し、現象論的にキュリー温度、飽和磁気モーメントの組成依存性を求めた。彼は、 γ -Feは γ_1 状態では $0.5\mu_B$ の、又 γ_2 状態では $2.8\mu_B$ の磁気モーメントをもち、 γ_1 状態では反強磁性的に、 γ_2 状態では強磁性的に相互作用するとし、更に組成が $\text{Ni}_{0.29}\text{Fe}_{0.71}$ よりNi側では γ_2 が、それよりFe側では γ_1 が安定であると仮した。一方Niは全組成領域で $0.6\mu_B$ の磁気モーメントをもつ強磁性体であるとし、観測される飽和磁気モーメントの急激な減少は γ -Feが γ_2 から γ_1 に転移することによって起るとした。

これらの局在スピノ模型に基づく解釈に対し、バンド理論からインバー特性を説明しようという試みもなされている。A. Katsuki³⁵⁾は、スピノ波の分散関係 $\hbar\omega_q = Dq^2$ における係数 D が、バンド内の電子数によっては負の値になり、強磁性状態が不安定になる事に注目した。彼は、一電子バンドの D の計算に基づいて、 $\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}$ 付近の組成で D の符号が

変る事を示し、キュリー温度、飽和磁気モーメントの組成依存性を求めた。飽和磁気モーメントの組成依存性は、Kondorskyらと同じ形をもつ。又、T. Mizoguchi³⁶⁾は、ストーナー模型による解釈を試みた。面心立方格子のNiの状態密度曲線には、フェルミ面近傍に高いピークがある事が知られている。Niでは、 \uparrow スピンバンドは満されており、 \downarrow スピンバンドはこのピークに若干の空孔を挟っている。合金にして平均電子数がへるとフェルミ準位が下り、固定バンド模型の範囲では、フェルミ準位が \downarrow スピンバンドのピークをすぎるまでは \downarrow スピンバンドの空孔がまし、飽和磁気モーメントは直線的に増加するが、フェルミ準位が \downarrow スピンバンドのピークをすぎると、有効交換相互作用が大きくない時には、 \uparrow スピンバンドに空孔を生じた方が安定になる事があり、この時飽和磁気モーメントはそこで急に小さくなる。このような考察に基づき、T. Mizoguchi³⁷⁾は、WakohとYamashita³⁷⁾によって与えられ

状態密度のヒストグラムを用いて, $\text{Ni}_{0.29}\text{Fe}_{0.71}$ の組成で急激に0になる, Kondorskyらと同じ飽和磁気モーメントの組成依存性を得た。

上述の各解釈によって得られた, Ni-Fe 合金の飽和磁気モーメントの組成依存性をまとめて図6に示す。

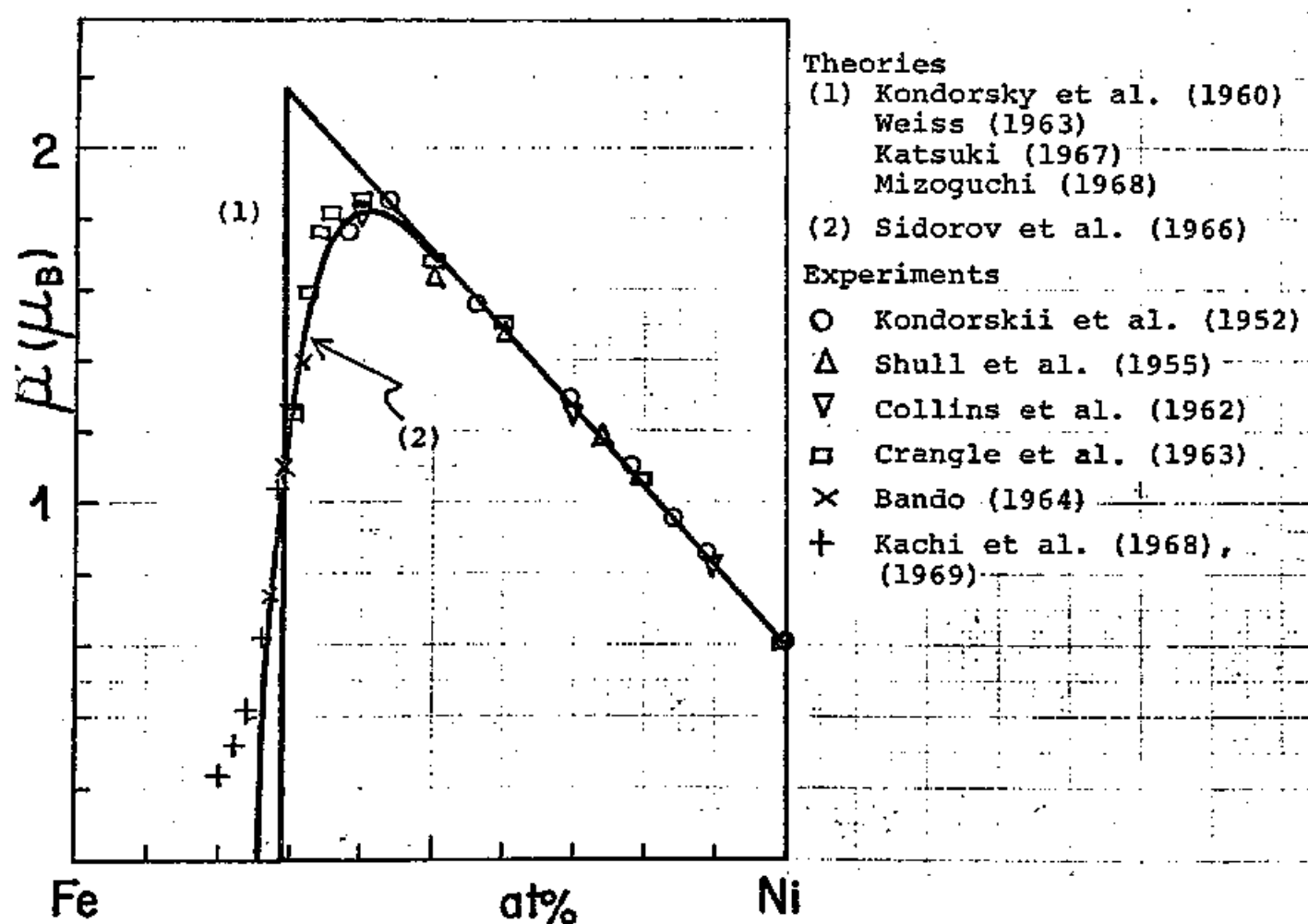


図. 6.

この章の目的は、局在スピンの模型に従って
 インバー合金の磁氣的性質の解釈を従来とは
 異なる角度から行い、二種類の磁性金属から
 なる混晶の磁氣的性質に対するその空間的な
 構造の寄与について の知見を得る事であ
 る。ここでは、最も単純な模型である二元
 イジング模型に基づいた計算機実験によって、
 基底状態のスピンの配列が決められ、浸透理論
 を用いて絶対0度に於ける飽和磁気モーメン
 トの組成依存性が求められる。

§2.2 モデル

二種類のスピン 1, 2 が面心立方格子に完
 全に無秩序に分布し、各スピンは磁気モーメ
 ント μ_1, μ_2 を持つとする。最近接スピン
 間のみに存在する交換相互作用は、(1.6)と同
 じように各スピン対について、次の関係を満
 すと仮定する。

$$J_{11} > 0, J_{12} > 0, J_{22} < 0 \quad (2.1)$$

各格子点のスピン変数は、 $+1$ 及び -1 のどちらかの値をとる。浸透理論におけるのと同じように、最近接格子点に存在するスピン種1の各対を、“つながった”と呼ぼう。互いにつながったスピン種1のセットは、その含み全てのスピンの向きを平行に揃えたと仮定する。この仮定は、 $|J_{11}|, |J_{12}| \gg |J_{22}|$ 時には正確である。向きの揃った、互いにつながったスピンのセットを“フェロクラスト”と呼ぶ。 $J_{12} > 0$ であるため、スピン種2はフェロクラストに寄与することができる。与えられたスピン種2の一個のスピンが、その近傍のスピン種1のスピンとスピンの向きを揃えるか否かは相互作用の大小によって決められる。 J_{11}, J_{12}, J_{22} の正確な値は知られていないので、ここで次のパラメータ X_0 を導入する。即ち、スピン種2の

一個のスピン¹の最近接格子点に存在するスピン種1のスピン¹の個数が X_0 。以上の時、そのスピン種2のスピン¹はスピン種1のスピン¹と同じように振舞うと仮定する。明らかに、

$$\begin{aligned} X_0 J_{12} + (z - X_0) J_{22} &\geq 0, \\ (X_0 - 1) J_{12} + (z - X_0 + 1) J_{22} &\leq 0, \end{aligned} \quad (2.2)$$

の関係を満足する。ここに、 z は格子の配位数である。又、スピン種2が格子の表面上にある場合は、その影響は $X_0 \geq 6$ の時は、更に一層のスピン配列を付け加えて補正し、 $X_0 < 6$ の時は無視する事にする。

今、系は無限に大きいとする。スピン種1の濃度 c が十分小さい時は、どのフェロウラスターの大きさ^{*}も有限であろう。但し、ス

* フェロウラスターの大きさとは、そのウラスターに含まれる、スピン種1, 2を合わせたスピンの数を言う。

スピンの種 1, 2 は相分離を起さないとする。
 浸透理論に従えば、濃度 c がある臨界濃度 c_0 を越えると、無限に大きなフェロクラスターが唯一個生じ、その時長距離秩序が出現すると考えられる。¹⁵⁾ 有限の大きさを持つフェロクラスターは、そのスピンの向きが各クラスター毎に無秩序であると考えられるので磁化には寄与しない。又、フェロクラスターに取り込まれなかったスピンの種 2 のスピンの $J_{22} < 0$ であるから磁化に寄与しない。従って、濃度 c における一つのスピンの当りの平均の飽和磁気モーメント $\bar{\mu}(c)$ は、

$$\bar{\mu}(c) = \begin{cases} 0, & \text{if } c \leq c_0, \\ \frac{1}{N} \{ \mu_1 n_1(c) + \mu_2 n_2(c) \}, & \text{if } c > c_0, \end{cases} \quad (2.3)$$

で与えられる。 N は、系の全スピンの数であり、 $n_1(c)$, $n_2(c)$ はそれぞれ無限に大きなフェ

ロクラスター中のスピニ種1及び2の個数である。我々の問題は、臨界濃度 c_0 をパラメータ X_0 の関数として決定し、 $n_1(c)$, $n_2(c)$ を濃度 c の関数として求める事に帰着する。

これは、スピニ種1, 2からなる系における、スピニ種1及び一部のスピニ種2についてのサイト浸透過程の問題と等価である。

§2.3 計算機実験

計算機によって発生させた疑似乱数を用いて、二種のスピニ1, 2を $N(2^3)$ 個の格子点をもつ面心立方格子に無秩序に配置する。

Appendix A. に示されているプログラムに従って、与えられた X_0 , 濃度に対してフェロクラスターが形成され、各クラスターの $n_1(c)$, $n_2(c)$ がアウトプットされた。

有限系における計算機実験によって、臨界濃度 c_0 を決定するために、次の関数 $F_{X_0}(m; c)$

を導入する。

$$F_{x_0}(m; c) = \frac{1}{N} \sum_{10m \leq n \leq 10(m+1)} n(c; x_0), \quad (2.4)$$

$$n(c; x_0) = n_1(c; x_0) + n_2(c; x_0).$$

$F_{x_0}(m; c)$ は、与えられた x_0 , c をもつ一つのサンプルに於いて、 $10m \leq n < 10(m+1)$ の大きさを持つフェロクワスターに属するスピンのよって占められる格点の割合を表わし、フェロクワスターの生長を示す尺度になる。図7, 図8はその例を示す。飽和磁気モーメント $\bar{\mu}(c)$ は (2.3) 式によって求める事ができる。図9は、 $\mu_1 = 1$, $\mu_2 = 4.5$ である系の各 x_0 に対する飽和磁気モーメントの組成依存性を表わしている。図7~9から、フェロクワスターが c の増加とともに急速に生長する事が知れる。これによって、各 x_0 に対する臨界濃度が、通常行なわれる極限操作

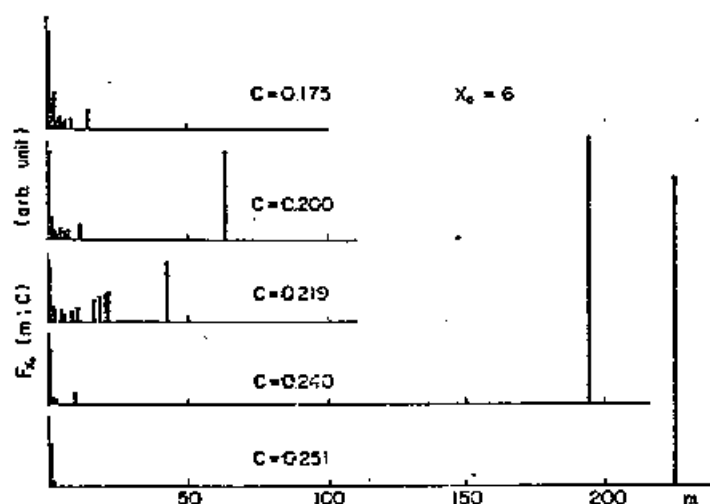


Fig. 7. $F_{X_0}(m; C)$ vs m for various values of concentration of species 1. $F_{X_0}(m; C)$ denotes the probability that, in the system with given values of X_0 and C , an arbitrarily chosen spin belongs to an FC the size of which lies between $10m$ and $10(m+1)$. Any other values of X_0 give patterns analogous to this.

图 7.

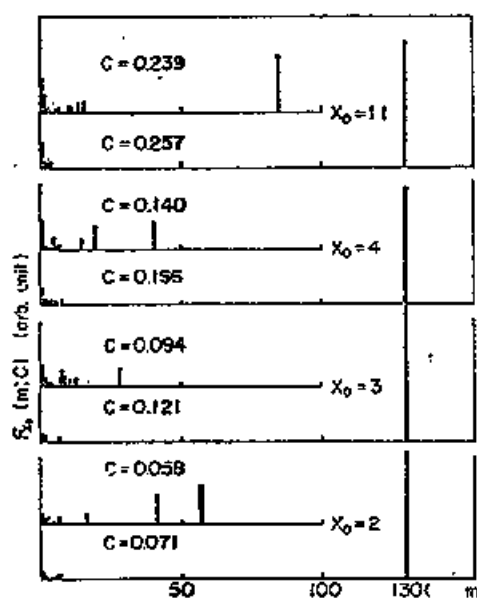
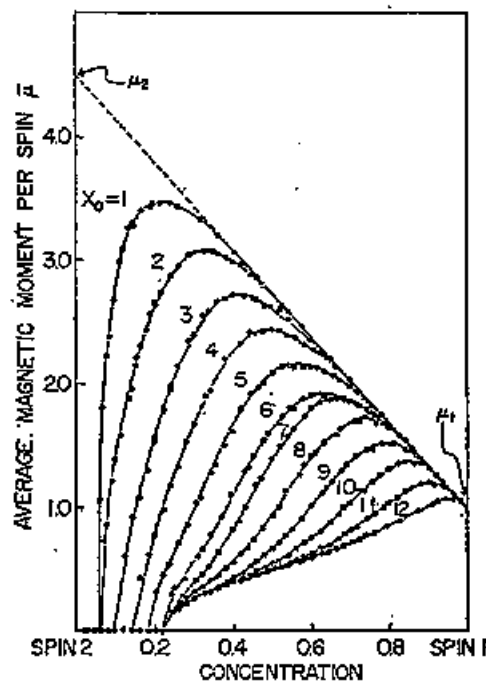


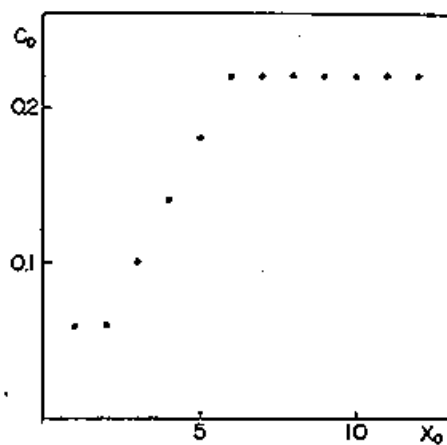
Fig. 8. $F_{X_0}(m; C)$ vs m for some values of X_0 and C .

图 8.



Concentration dependence of the average magnetic moment, $\bar{\mu}$, for each value of X_0 . $\mu_1=1$ and $\mu_2=4.5$.

Fig. 9.

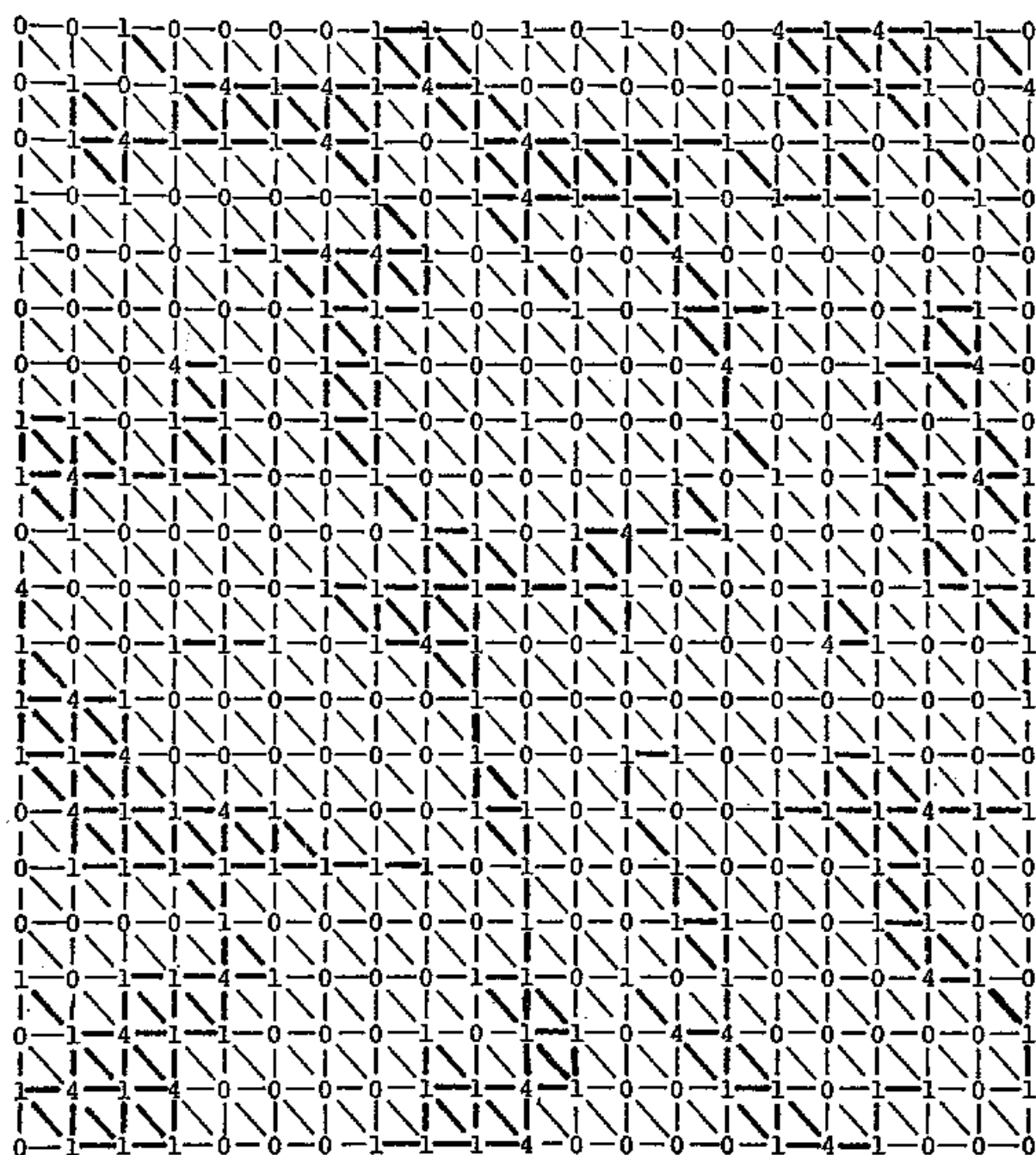


Critical concentration C_c as a function of X_0 .

Fig. 10.

なしで決定する事ができる。 図10は、各 X_0 の値に対する臨界濃度 C_0 の値をプロットしたものである。 $X_0 \geq 6$ に対しては、 C_0 は一定値、0.22, をとるが、これは $X_0 \geq 6$ の系においては、 C_0 近傍でフェロクワスターがほとんどスピニ種1のみから形成される事によっている。従って、この一定値は表1に示した従来の臨界浸透確率と一致するはずである。 実際は、我々の結果は少し大きな値を与えている。 図11に、 $X_0 = 7$, $C = 0.402$ の系の基底状態における、(1,1,1)面のスピニ配列の一部を示しておく。 図中、1 はスピニ種1, 4 はスピニ種1と同じ振舞をするスピニ種2, 0 はそれ以外のスピニ種2を表わす。 太線で結ばれたスピニが、フェロクワスターを形成してゐる。 細線は最近接する点を結ぶ線で、意味をもたない。

尚、この章では、フェロクワスターが系の表面に達した時は、そこで終ると仮定されてゐる。



$x_0 = 7$, $C = 0.402$
 1 ; species 1
 0,4 ; species 2

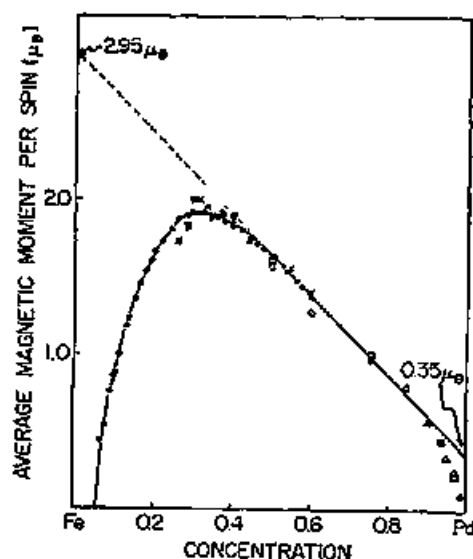
§ 2.4 実験事実との比較

§ 2.3 で得られた結果を, Pd-Fe ³⁸⁻⁴¹⁾, Ni-Fe ⁴²⁻⁴⁷⁾, Co-Fe ⁴⁸⁾ の各合金についての実験事実と比較しよう。Pd, Ni, Co をスピン種 1, Fe をスピン種 2 と見なし, これらの合金が条件 (2.1) を満足すると仮定する⁴⁹⁾。表 3 に示されている, 実験を最もよく再現するように選ばれた X_0 , μ_1 , μ_2 の値を用いて, 飽和磁気モーメントを各合金について計算する。図 12~14 は, 各合金の飽和磁気モーメントの組成依存性の計算値 (黒点及び実線) と実験値を示したものである。Ni-Fe, Co-Fe 合金では, 図 15, 16 に示した組成に依存する Fe 原子の磁気モーメントを仮定すると⁵⁰⁾, 計算値と実験の一致は更によくなる。図 13, 14 に示されている点線は, このようにして得られた計算値である。

Table Selected values of X_0 , μ_1 and μ_2 .

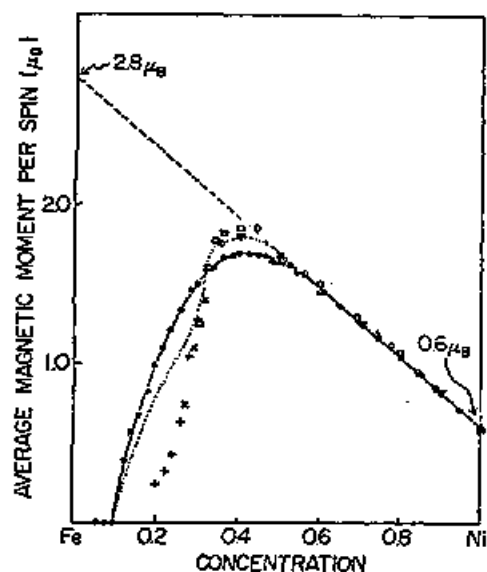
Alloy	X_0	$\mu_1(\mu_B)$	$\mu_2(\mu_B)$
Pd-Fe	2	0.35	2.95
Ni-Fe	3	0.6	2.8
Co-Fe	4	1.6	3.0

表. 3.



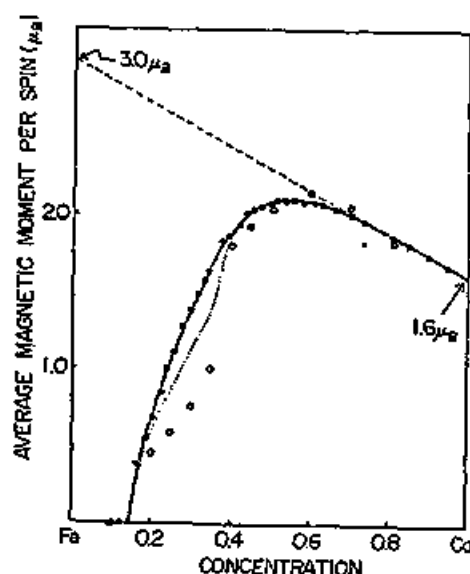
Concentration dependence of the average magnetic moment for Pd-Fe. The computed results are represented by solid circles and solid line and experimental data by \circ , Δ , ∇ , \square , \times .

图. 12.



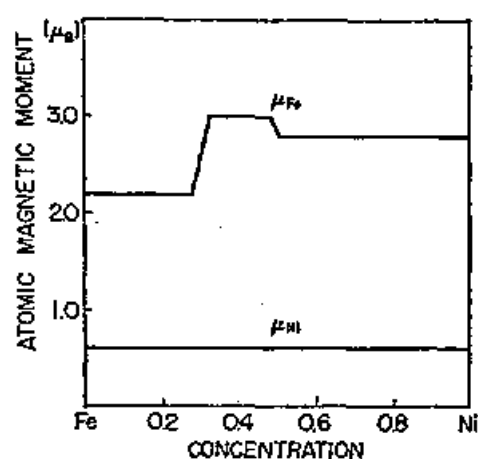
Concentration dependence of the average magnetic moment for Ni-Fe. The computed results are represented by solid circles and solid line, and experimental data by \circ , Δ , ∇ , \square , \times , $+$. The dotted line (smoothed by hand) represents the result of the calculation with concentration-dependent atomic magnetic moment shown in Fig. 15.

图. 13.



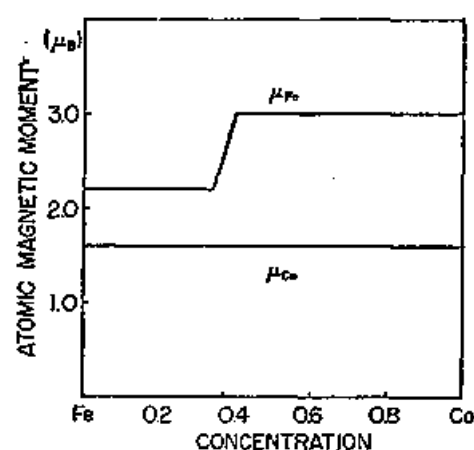
Concentration dependence of the average magnetic moment for Co-Fe. The computed results are represented by solid circles and solid line, and experimental data by \circ . The dotted line (smoothed by hand) represents the result of the calculation with concentration-dependent atomic magnetic moment shown in Fig. 16.

图. 14.



Assumed concentration dependence of the atomic magnetic moments in Ni-Fe.

図.15.



Assumed concentration dependence of the atomic magnetic moments in Co-Fe.

図.16.

§2.5 議 論

図12~14から，局在スピンの模型に基いた我々のモデルによっても，インバー合金の飽和磁気モーメントの組成依存性が説明される事が知れるであろう。このモデルに従えば，その急激な組成依存性は，強磁性スピンと反強磁性スピンの混晶における，一部の反強磁性スピンをとりこんだ強磁性スピンの無限に大きなクラスターの形成に起因する事になる。ここで注意しなければならないのは，“クラ

スター" という概念は、系の空間的な構造に着目した時に出てくる概念であり、平均の濃度によってのみ議論する分る場近似などでは考えられないことである。我々のモデルによれば、飽和磁気モーメントの組成依存性は混晶の空間的構造によって決められると結論される。

図11に示めた基底状態のスピン配列は、インバー合金の他の磁氣的性質にも影響を与える。即ち、フェロクワスターの表面に存在するスピンは、ルーズにそのクワスターに結びつけられてゐる。従って、温度の上昇によってそれらの表面のスピンは他のスピンの比べ、たやすくそのオーダーをくずし、例えば観測されてゐるような飽和磁化の温度変化、磁気転移点の曖昧化を引起すものと期待される。これらの点は、将来計算機実験によって明らかにされるであらう。

第三章 粒子間に相互作用のある系の 有限温度に於ける浸透過程

§3.1 有限温度系における浸透確率及び 臨界浸透密度の定義

有限温度系に於ける浸透過程を考える為に、ここで熱力学的極限を用いて浸透確率、臨界浸透密度の定義を行う。以下の章では、サイト浸透過程に話を限る。

M 個の格子点とそれらを結ぶ本数のボンドからなる格子を考えよう。 N 個の粒子が、この格子点上にカノニカル分布をしているとする。各格子点は、唯一個の粒子を含むか、全く粒子を含まないかのいずれかである。

$\rho = N/M$ で定義される ρ を“密度”という。最近接格子点を占めた二個の粒子は、互いに“つながった”といい、その最近接格子点を至るボンドは“開かれた”という。互いにつながった粒子のセットを“クラスター

一”と呼ぶ。一つのクラスターを形成する粒子の総数を、そのクラスターの“サイト・サイズ”といい、それらの粒子によって開かれたボンドの総数をそのクラスターの“ボンド・サイズ”と呼ぶ。

密度 ρ ，温度 T で熱平衡にある大きさ M の系において、次の量を導入する。 $P_M^T(\rho, \alpha)$ は、“任意の格子点が、サイト・サイズの全格子点に対する割合 (SSF) が α 以上であるクラスターに属する粒子で占められる確率”を表わす。

$$P^T(\rho, \alpha) = \lim_{\substack{M \rightarrow \infty \\ \rho, \alpha: \text{fixed}}} P_M^T(\rho, \alpha) \quad (3.1)$$

によって定義される関数 $P^T(\rho, \alpha)$ は“密度 ρ ，温度 T で熱平衡にある無限に大きな系において、任意の格子点が、SSF が α 以上のクラスターに属する粒子によって占められる確率”を表わす。 $P^T(\rho, \alpha)$ が次の関係式を満たす事は明白である。

$$\left\{ \begin{array}{ll} P^T(\rho, \alpha) = 0, & \text{SSFが}\alpha\text{以上のクラスターが存在しないとき} \\ \alpha \leq P^T(\rho, \alpha) \leq \rho, & \text{SSFが}\alpha\text{以上のクラスターが存在するとき} \end{array} \right. \quad (3.2)$$

浸透確率 $P^T(\rho)$ は、次の式によって定義される。(図17(a)参照)

$$P^T(\rho) = \lim_{\alpha \rightarrow +0} P^T(\rho, \alpha) \quad (3.3)$$

$P^T(\rho)$ は、任意の格子点が、無限に大きなクラスターに属する粒子によって占められる確率、又はそれらの粒子に占められた格子点の割合を表わす。温度 T に於ける臨界浸透密度 ρ_0^T は、図17(b)に示すように、

$$\rho_0^T = \sup \{ \rho ; P^T(\rho) = 0 \}, \quad (3.4)$$

によって定義される。温度 T で熱平衡にある無限に大きな系に於いて、密度 ρ が ρ_0^T 以上ならば、

任意の格点が無限に大きなクラスターに属する粒子によって占められる確率が有限値を持つ。高温の極限に於いては、粒子の配置が完全にランダムになるので、 ρ_0^T は従来の臨界浸透密度と一致する。又、粒子間の相互作用が引力である場合には、絶対0度に於いて ρ_0^T は0となる。ところが、中間の温度領域においては、粒子間の相互作用が引力である場合に話をかぎっても、臨界浸透密度 ρ_0^T の温度依存性は自明ではない。以下、計算機実験によってそれを求める事にする。

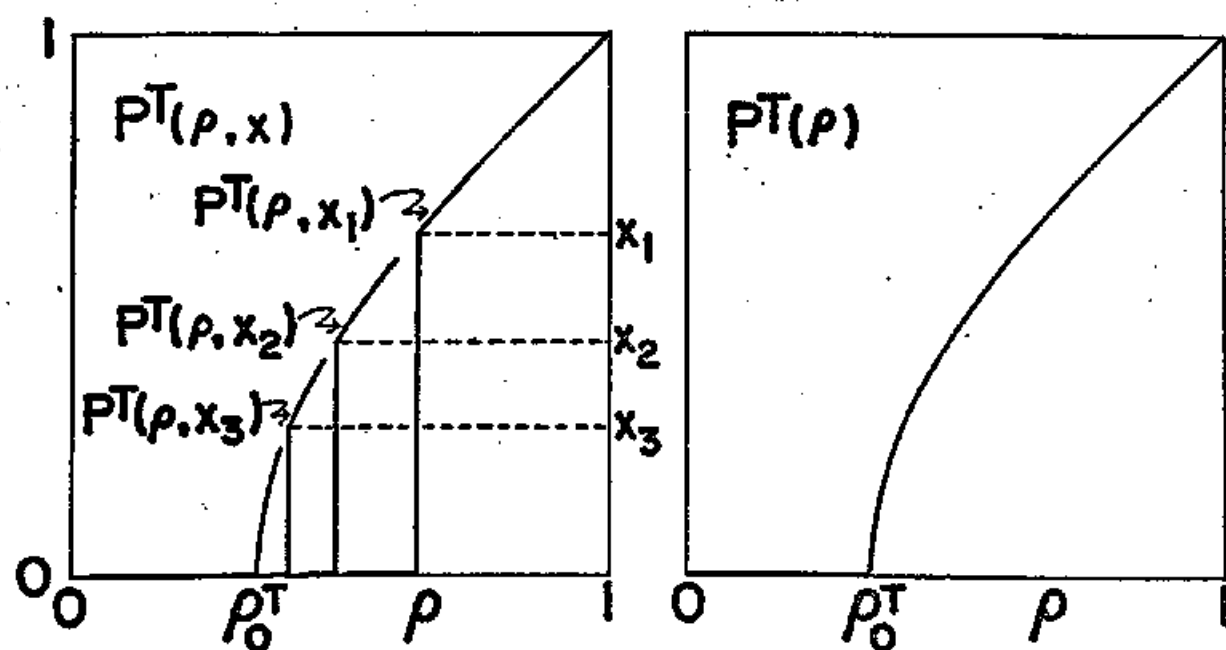


図17. (a)

(b)

§3.2 二次元正方格子イジング系における浸透過程

有限温度系に於ける浸透過程の例として、二次元正方格子のイジング系において、 ± 1 スピンの浸透過程を考察しよう。最近接相互作用を仮定すれば、系のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \mu H \sum_i \sigma_i \quad (3.5)$$

で表わされる。 J は交換相互作用で、正であるとす。 μ は磁気モーメント、 H は外部磁場を表わす。スピン変数 σ_i は、 ± 1 のいずれかの値をとる。 $\sum_{\langle ij \rangle}$ は最近接格子点対についての和を意味する。

今、 ± 1 スピンを浸透過程における、つながり形成する“粒子”であるとしよう。粒子間には、(3.5)に従って引力が働く事になる。密度 ρ は、 $\rho = (I+1)/2$ で与えられる。ここに、 I は系の一スピンの当りの

磁化, $I = \langle \sum \sigma_i \rangle / M$, (M は全スピンの数), を表わす。密度は, 外部磁場の値によって変化する。我々の目的は, 臨界浸透密度, 浸透確率の温度依存性を求めることである。

計算機実験によって, 臨界浸透密度, 浸透確率を求める為に, 次の二つの関数を導入する。 $S_M^T(\rho)$, $B_M^T(\rho)$ は, それぞれ系の大きさ M , 密度 ρ , 温度 T の熱平衡系に於いて, 最大のクラスターのサイトサイズの全格点点数 M に対する割合及びそのクラスターのボンドサイズの全ボンド数 L に対する割合を示す。Harris⁽⁵⁾ や Kikuchi⁽¹⁵⁾ によって示されたように, 無限に大きなクラスターは唯一つしか生じえないならば, 明らかに次の関係が成立する。

$$\lim_{M \rightarrow \infty} S_M^T(\rho) = P^T(\rho) \quad (3.6)$$

従って, M が十分大きい時には, $S_M^T(\rho)$ は $P^T(\rho)$ のよい近似関数となる。同様にして,

$$b^T(\rho) = \lim_{M \rightarrow \infty} B_M^T(\rho) \quad (3.7)$$

によって定義される関数 $b^T(\rho)$ は、無限に大きなクラスターに属する粒子によって開かれたボンドの割合を表わす。

系が一相になる温度領域のみを考えよう。即ち、温度 T が T_c より大きい領域を考える。ここに、 T_c は、外部磁場 H が 0 である系のキュリー温度であり、 $\sinh(2J/kT_c) = 1$ ⁵²⁾ を満足する。 k はボルツマン定数である。

通常の計算機実験の方法に従って、色々なサンプルについての平均によって $S_M^T(\rho)$, $B_M^T(\rho)$ を求める。Ogita 等⁵³⁾ の用いたのと同様の kinetic Ising model を用いて、サンプルを作り出す。(Appendix B. 参照)。ここで注意しなければならないのは、kinetic Ising model によって作られるサンプルにおいては、“粒子”の密度は一定ではない事である。そこで次の様な方法によって $S_M^T(\rho)$,

$B_M^T(\rho)$ を求める事にする。即ち、一定の磁場における各サンプルの S_M^T , B_M^T を、そのサンプルの密度の関数としてプロットし、磁場の値を変えて必要な密度領域を覆った後、それらの観測された点を最小二乗法によって平均し、 $S_M^T(\rho)$, $B_M^T(\rho)$ を求める。系の大きさは、 $T/T_c = 2$ に対しては 200×200 , $T/T_c = 4, 10$ 及び 100 に対しては 100×100 とし、周期的境界条件をおくことにする。サンプリングは、系が熱平衡に達したのち十分時間が経過後から、10単位時間毎に行なう。但し、1単位時間は、系の大きさの2倍のプロセスとし、熱平衡に達したか否かの判定は、密度の時間変化が、 $\text{Ogita}^{\text{53)}$ 達によって示された第三の状態になつたか否かによって行なう。図18は、 $T/T_c = 2$ における、 $\mu H/kT_c = 0$ 及び 0.02 の系の密度変化を示す。図中、矢印がサンプリングされた時刻を示す。他の系のサンプリングされた時刻を表4に示す。図19は、各温度における $S_M^T(\rho)$ の図である。

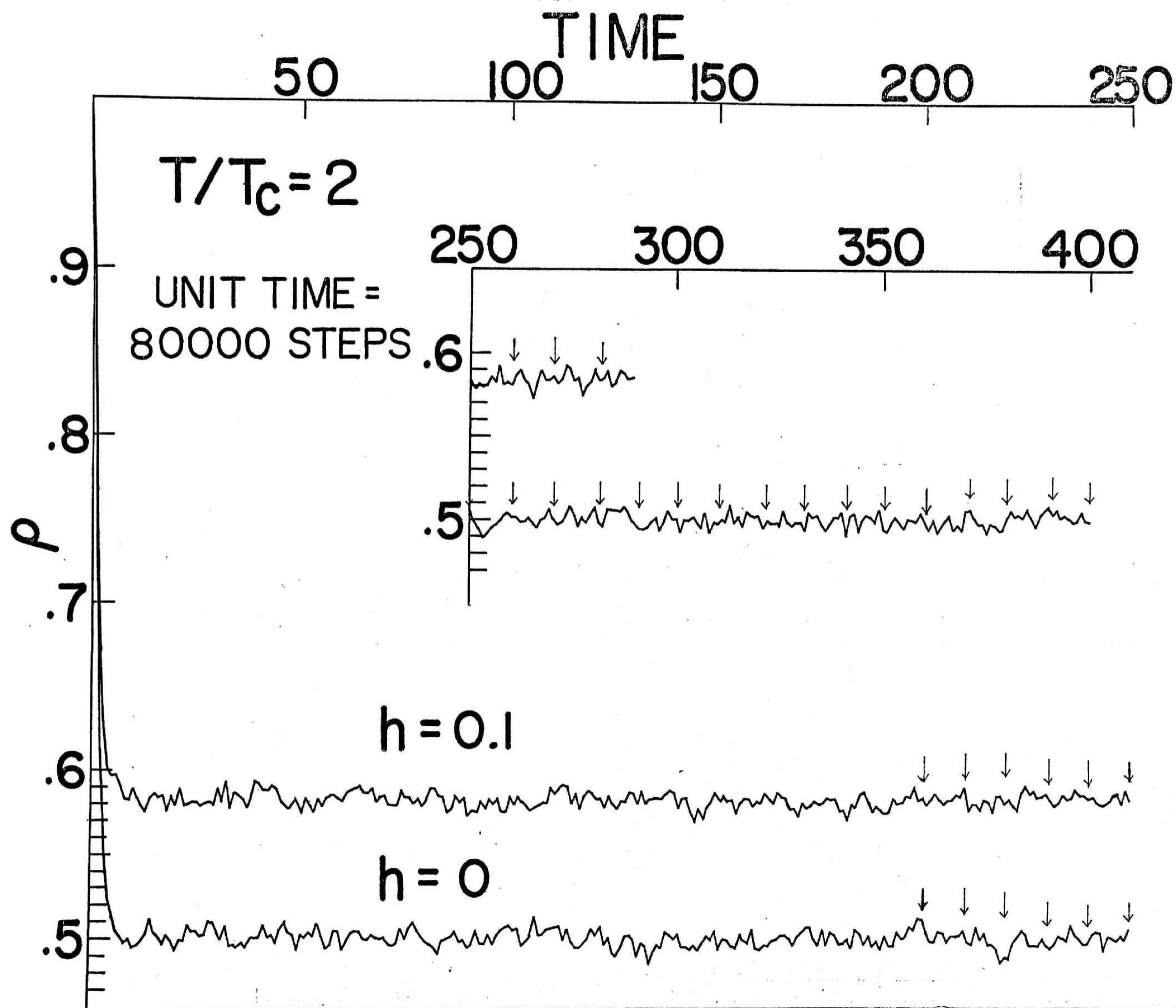


図.18. 密度の時間変化. ↓は
サンプリングした時刻を示す

黒点は、観測された点であり、実線は、 S を S_M^T の 5次式又は7次式で近似し、最小二乗法によって求められたものである。同様にして求められた $B_M^T(\rho)$ を、図20に示す。

$S_M^T(\rho)$, $B_M^T(\rho)$ が変曲点近傍で急激な立ち上りを示す事は、その密度近くでクラスターが急に大きく成長する事をしてゐる。従って、十分な精度でその変曲点に対応する密度を、臨界浸透密度であると近似できる。そのようにして求められた各温度における臨界浸透密度を表4に示した。又、図21の実線は臨

第5行

T/T_c	System size	Sampling period		ρ_0^T	h_0^T	$\frac{\rho_0^T l_c^2}{kT_c}$	α	ν
		from	to					
2	200x200	400	800	.544	0.052	0.66	.128	.150
4	100x100	200	600	.556	0.26	2.21	.183	.189
10	100x100	200	600	.569	1.15	7.30	.145	.153
100	100x100	100	300	.585	17.5	87.4	.125	.140
∞	-	-	-	.590*	∞	∞	-	-

表4.

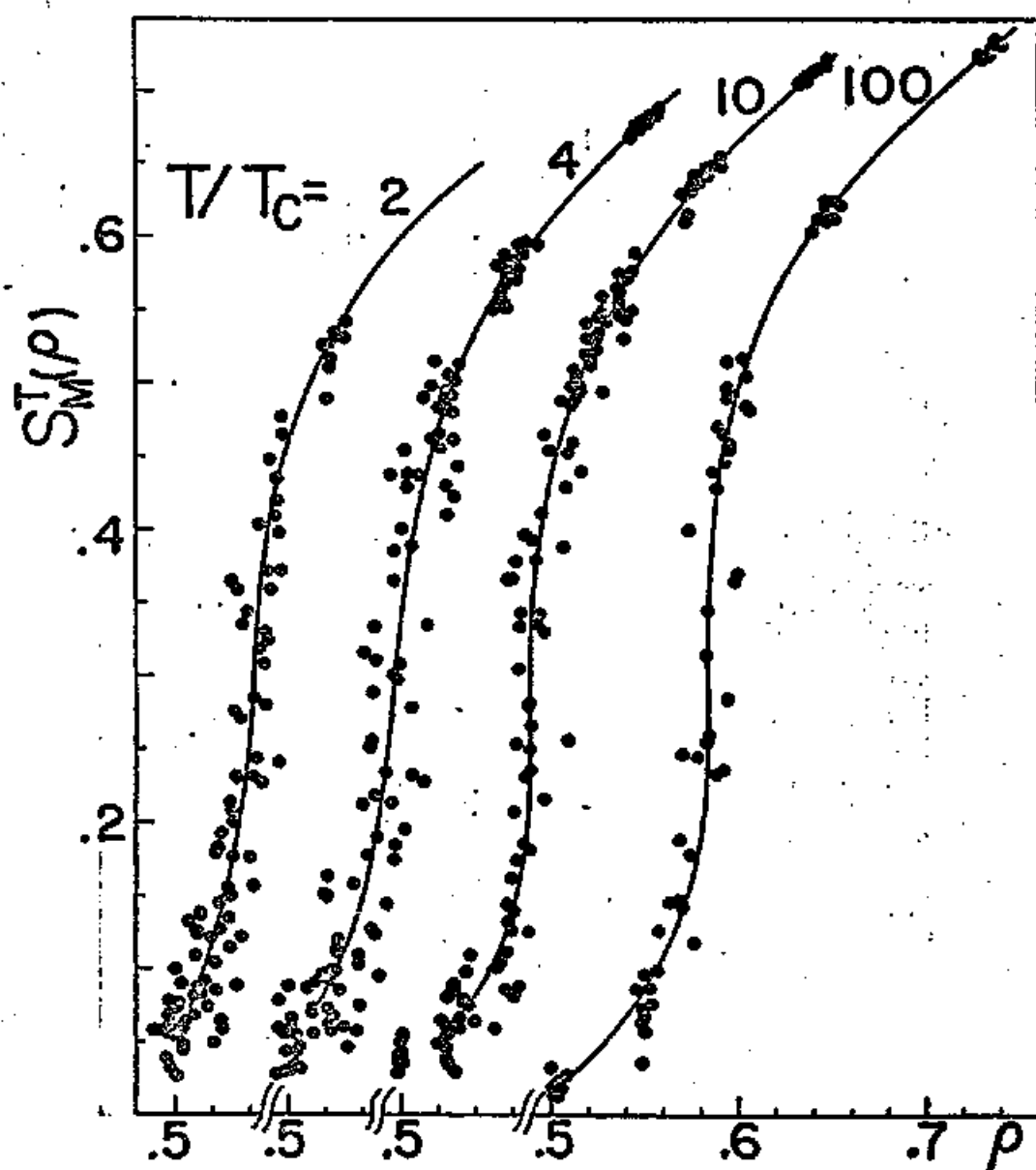


図.19. $S_M^T(p)$ vs. p , 黒丸は観測された点.
実線は最小二乗法で引いたものである.

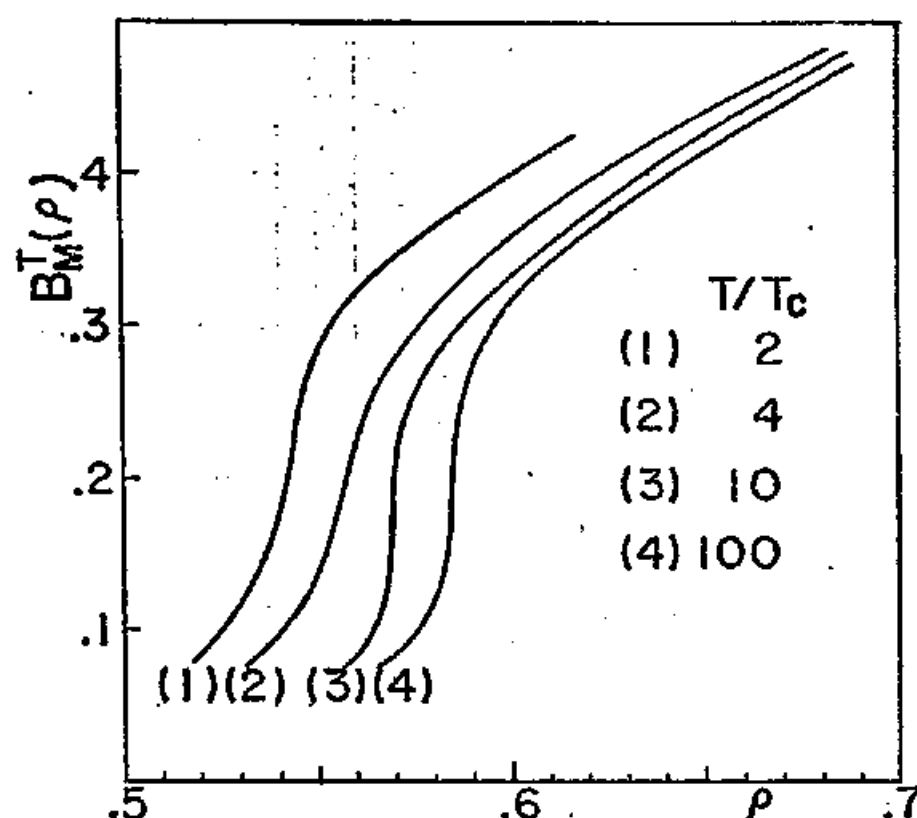


図. 20. $B_M^T(\rho)$ vs. ρ

界浸透密度の温度依存性を示す。表4の第6行目には、臨界磁場 h_0^T が示されている。それらは、図22に示した磁化曲線によって臨界浸透密度に対応する磁場として決定された。

次に、 $P^T(\rho)$ 及び $b^T(\rho)$ の臨界浸透密度近傍における指数を決定しよう。 $P^T(\rho)$ と $b^T(\rho)$ が $\rho = \rho_0^T$ の近傍で次のように表わ

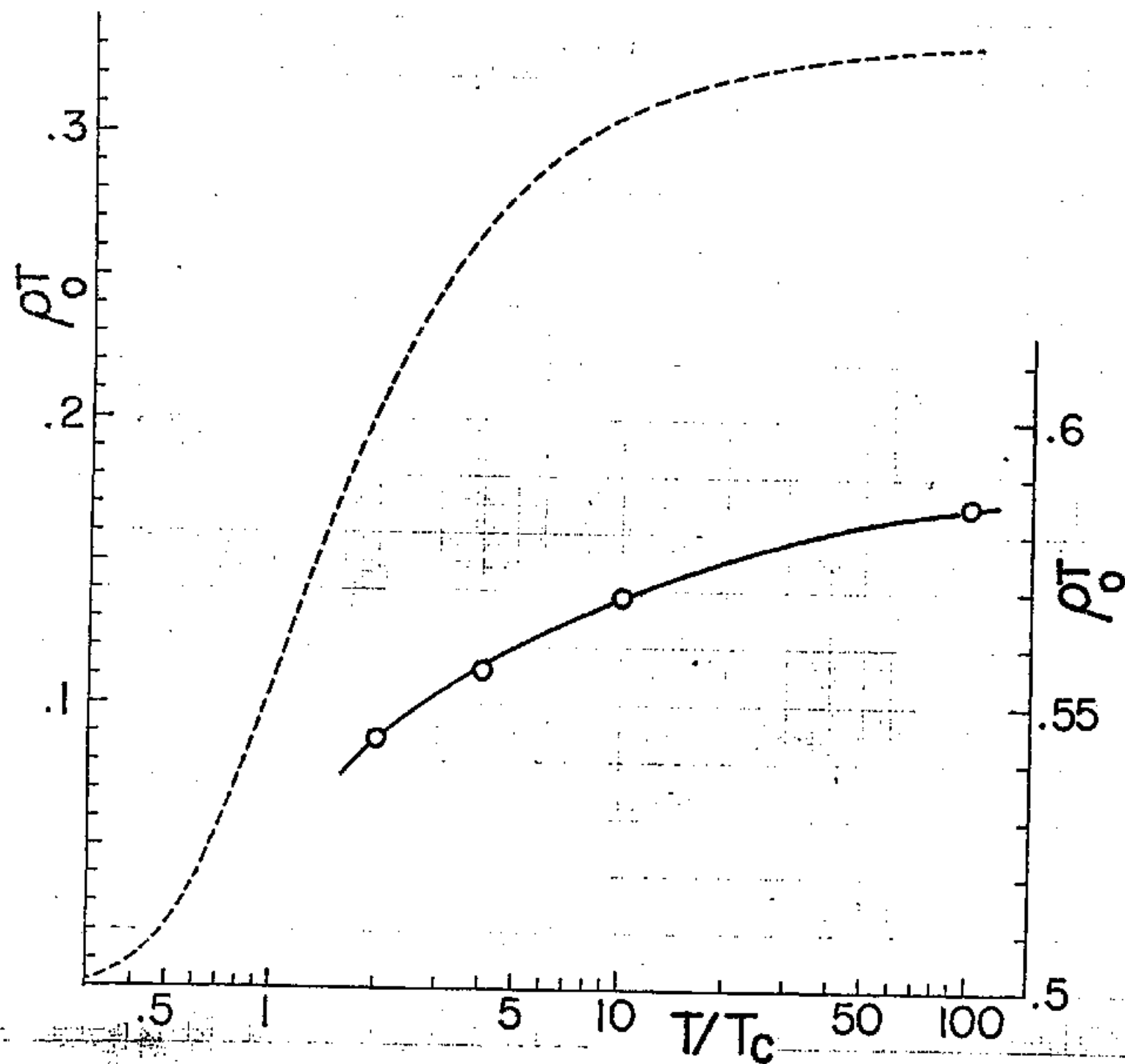
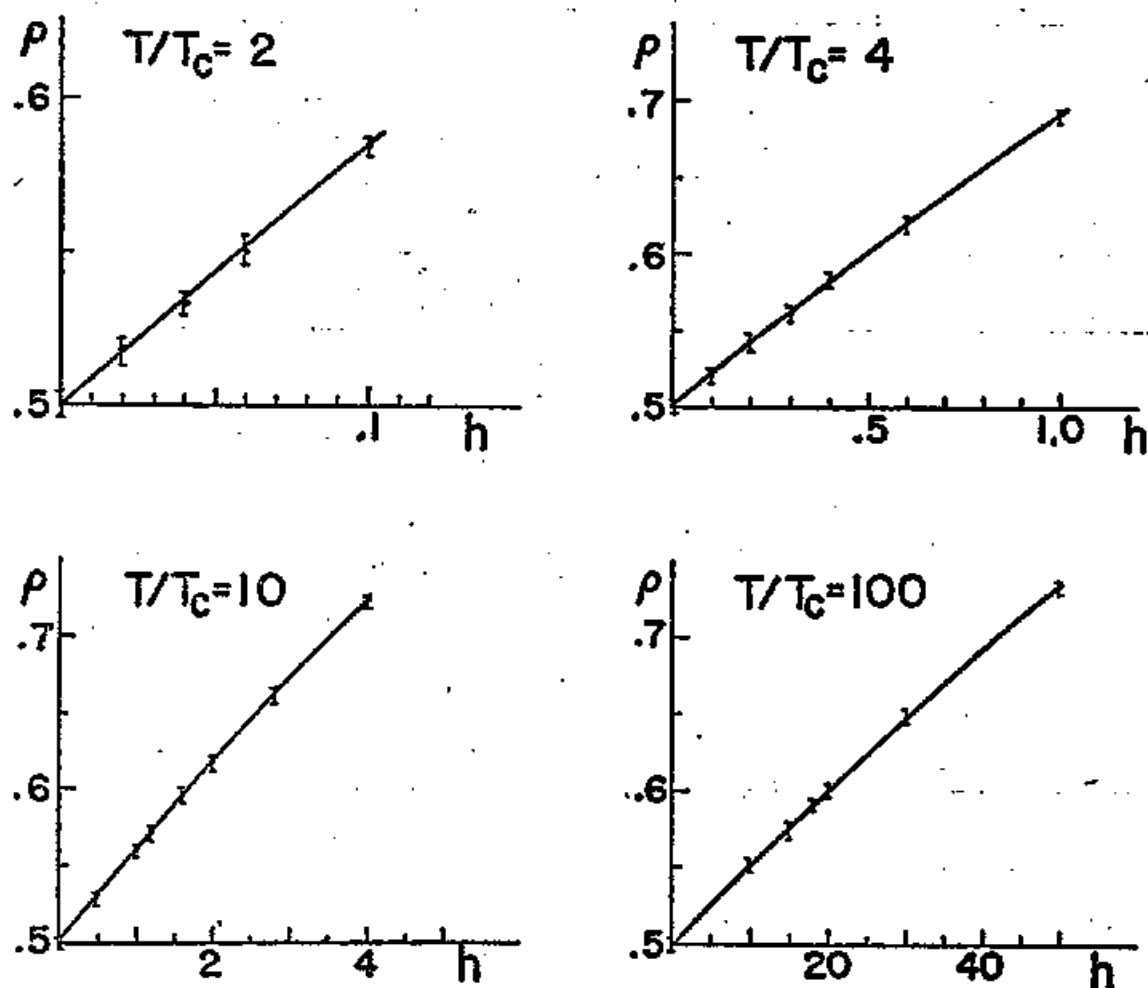


図. 21. 臨界浸透率の温度依存性
 実線は計算結果(右のスケール), 点線は(3.9)式(左のスケール)



図、22. 各温度での磁化曲線
($h = \mu H / k T_c$)

されると仮定する。

$$P^T(\rho) \propto (\rho - \rho_0^T)^\alpha$$

(3.8)

$$b^T(\rho) \propto (\rho - \rho_0^T)^\nu$$

$P^T(\rho)$, $b^T(\rho)$ の近似関数である $S_M^T(\rho)$ 及び $B_M^T(\rho)$ が, $\rho_0^T + 0.005 \leq \rho \leq \rho_0^T + 0.03$ の領域において (3.8) 式と同じ形に表わされると仮定し, 最小二乗法によって, α 及び ν を決定した。表4の第8行, 第9行に各温度における α , ν の値を示す。この結果から, 指数 α , ν はほとんど温度に依存せず,

$\alpha = 0.145 \pm 0.027$, $\nu = 0.158 \pm 0.021$ である事を得る。

§3.3. 議論

我々は, 計算機実験によって, 粒子間に引力が存在する場合, 臨界浸透密度は正の温度

係数を持つ事を示した。我々の得た結果を R. Kikuchi¹⁵⁾の結果と比較してみよう。我々の考察した浸透過程は、(1.5)式において、 $\varepsilon_{AA} = -J$, $\varepsilon_{BB} = -J$, $\varepsilon_{AB} = J$ としたものに対応してゐる。従って、

$$\rho_0^T = \frac{3}{5 + 4 \exp[1.7628 T_c / T]} \quad (3.9)$$

を得る。図21の破線は、(3.9)式の関係を表わすものである。両者は、正の温度係数をもつ点においては一致してゐるが、次の二つの定量的な相違がある。一つは、我々の結果は $T \rightarrow \infty$ の極限において、通常の浸透過程における臨界浸透密度、0.59、にほぼ一致してゐるが、(3.9)式は $T = \infty$ において 0.59 よりかなり小さい値、0.33、を与える事である。他の点は、温度 T を無限大から T_c まで変えた時の ρ_0^T の減少率、 $(\rho_0^\infty - \rho_0^{T_c}) / \rho_0^\infty$ 、である。我々の結果は、後で述べるように $\rho_0^{T_c} = 0.5$ と仮定すれば、約 20% を与えるのに対し、(3.9)

式は70%を与える。これらの不一致は、(1.5)式を導く時に用いられた近似の為であると考えられる。

我々は、半経験的に $T = T_c$ における臨界浸透密度 $\rho_0^{T_c}$ が 0.5 に等しい事が示せる。実際、 B_M^T をボンド密度 $\beta^{(*)}$ の関数として図示してみよう。ここに、ボンド密度とは、開かれたボンドの割合である。図19と同様にして求められた $B_M^T(\beta)$ の図を図23に示した。 $B_M^T(\beta)$ の変曲点は、臨界浸透ボンド密度 β_0 を与えると考えられるが、図23からわかるように β_0 はほぼ温度に依存せず、およそ 0.34 位である。^(**) この事は、多分 ρ_0^T の減少が短距離秩序度の増加によって打ち消される事によるのであろう。 $\beta_0 = 0.34$ が $T = T_c$ の系において

*) ボンド密度 β は、磁化 I 、密度 ρ 及び短距離秩序度 S ($S = \langle \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j / L \rangle$) との間には次の関係をもつ。

$$\beta = \frac{1}{4}(2I + S + 1) = \frac{1}{4}(4\rho + S - 1)$$

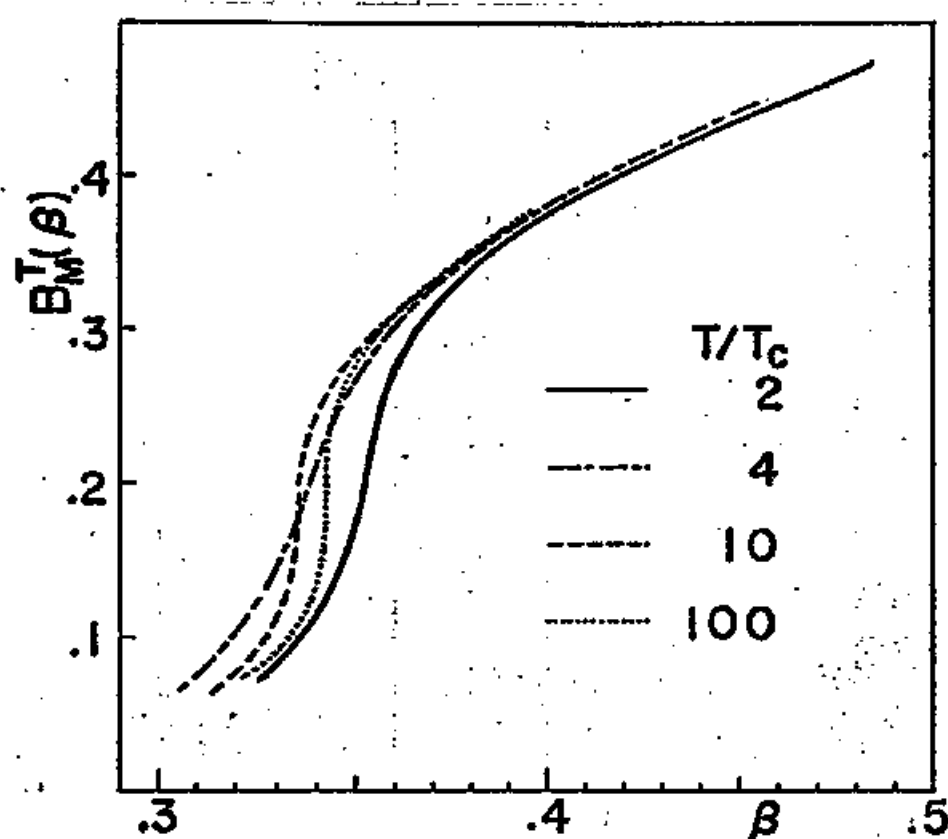


図. 23. $B_M^T(\beta)$ vs. β
 β は 開かれたボンドの割合を表す

前ページ
 **⁵¹⁾ この値は, Harris⁵¹⁾ 及び Fisher⁴⁾ によって示された定理, "二次元系におけるボンド過程の臨界浸透確率は 0.5 より大きい", とは別に矛盾していない。何故なら, 今の場合 "開かれたボンド" は, ランダムに分布していない。実際, $T=\infty$ においては $\beta = p^2$ であり, $p_0^\infty = 0.590$ とすれば, $\beta_0 = 0.348$ である。

も成立すると仮定すれば、磁場 0 の下で +1 スピンは無限に大きなクラスターを形成して行く事になる。何故ならば、Yang⁵⁴⁾の与えた厳密解によれば、 $T = T_0$ で $I = 0$, $S \approx 0.7$ であるから $\beta \approx 0.43 (> \beta_0)$ である。磁場 0 の系においては、系は +1 スピン \rightleftharpoons -1 スピンの変換に対して対称であるから、もし +1 スピンが無限に大きなクラスターを形成すれば、-1 スピンも同様に無限に大きなクラスターを形成する。一方、交叉したボンドを有しない二次元の格子に於いては、+1 スピンと -1 スピンが同時に無限に大きなクラスターを形成する事は、 $\beta = 0.5 (I = 0)$ を除いてトポロジカルに不可能である。従って、 $\beta_0^{T_0} = 0.5$ を得る。即ち、磁場 0 の二次元正方格子のイジング系に於いて、長距離秩序度 I が 0 でなければ、 I の正負に応じて +1 スピン又は -1 スピンを結ぶ、無限につながった浸透経路が存在することになる。次頁の図 24 は、 $I - T$ 面上における無限に大きなクラスターの生じる領

域を示している。斜線部分は、 $+$ 、 $-$ スピンのともに無限に大きなクラスターを作らない領域を示しており、その上側の領域では $+$ スピンのみ、又下側の領域では $-$ スピンのみそれぞれ無限に大きなクラスターを形成する。

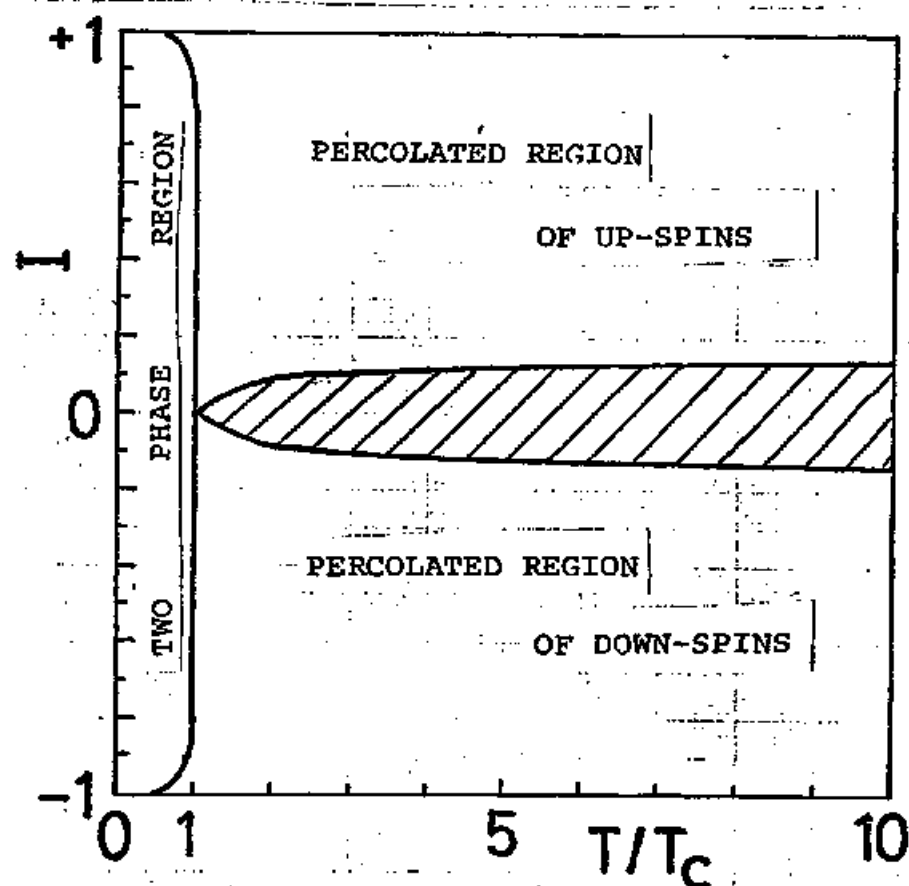


図 24. 斜線部分では、 $+$ スピン、 $-$ スピンとも有限の大きさのクラスターしか形成しない。

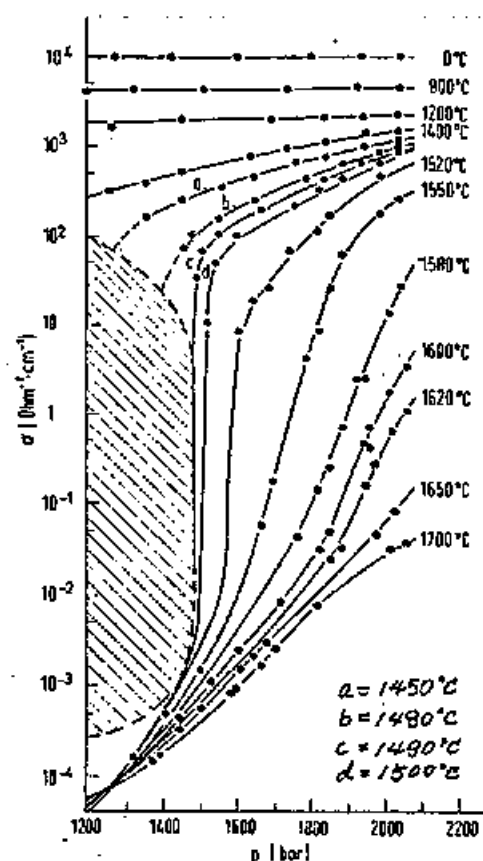
第四章 臨界点より上の流体金属における金属-非金属転移への応用

§4.1 実験事実

色々な系における金属-非金属転移（以下 M-I 転移という）が，実験及び理論の両面から研究される中で，臨界点より上の流体金属における M-I 転移が，密度（原子間距離）を広い中にわたって連続的に変え得る事，熱力学転移⁵⁵⁾との関連などから最近特に注目されている。⁵⁶⁾ 最も多くの実験のなされている Hg について，その臨界点近傍における物性を簡単にまとめてみよう。

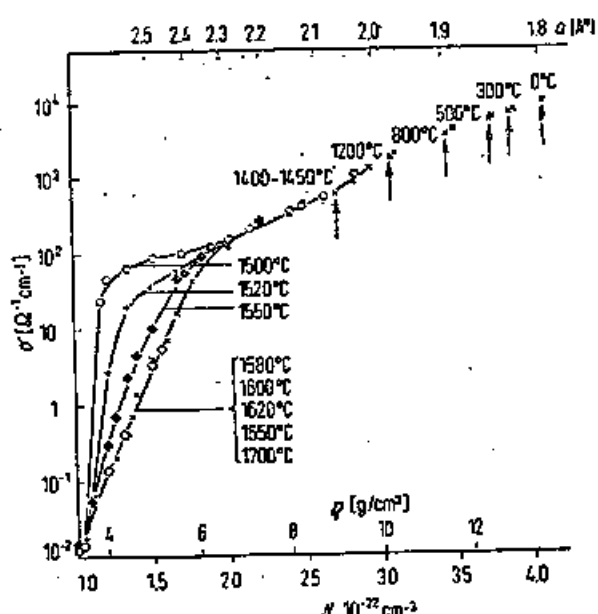
Hg の臨界点は，その決定法によって多少ばらつきがあり， $P_c = 1510 \sim 1520 \text{ bar}$ ， $T_c = 1460 \sim 1490^\circ\text{C}$ ， $\rho_c = 5.3 \sim 5.7 \text{ g/cm}^3$ で与えられる。⁵⁷⁾ 図 2.5 は，電気伝導度の等温線に沿った圧力依存性である。臨界点より上の流体においても，圧力の変化に応じて電気

伝導度が約四桁変化する。⁵⁹⁾ Kikoin 等及び
⁶⁰⁾ Duckers 等の測定結果においても、同様の圧
 力依存性が見られる。



Electric conductivity of Hg
 versus pressure along iso-
 therms. (R.Schmutzler et al.)⁵⁸⁾

図.25.

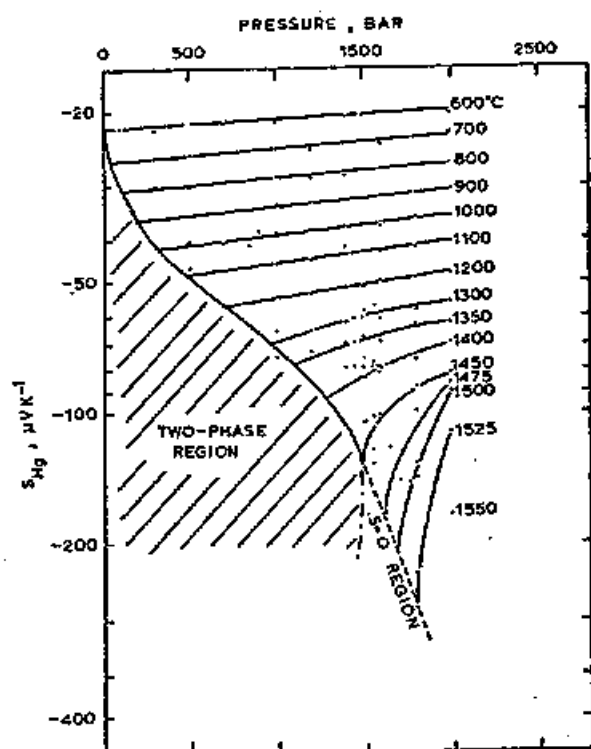


Specific conductivity of Hg.
 (F. Hensel & E.U.Franck)⁶¹⁾

図.26

図26は、⁶¹⁾ Hensel 等の与えた電気伝導度の等
 温線に沿った密度依存性であり、臨界点より
 高い温度で密度が小さくなれば、ある密度以
 下で急激に電気伝導度が減少する。これら

の事実は、臨界点より上の状態において、流体の圧力（又は密度）を等温線に沿って小さくしていくと、ある圧力（密度）で流体は金属状態から非金属状態に転移する事を示している。又、絶対熱起電力の等温線に沿った圧力依存性（図27）、 $6s \rightarrow 6p$ バンド間遷移による光吸収の低エネルギー側の吸収端の密度依存性（図28）などからも、MI転移の起る事が推察される。



Thermoelectric power of Hg versus pressure along isotherms.
(L.J. Duckers & R.G. Ross)⁶⁰⁾

図. 27

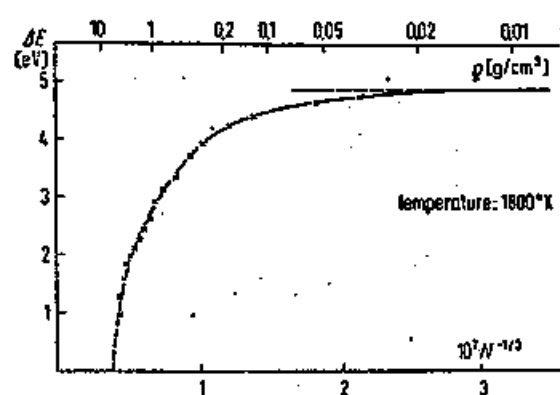
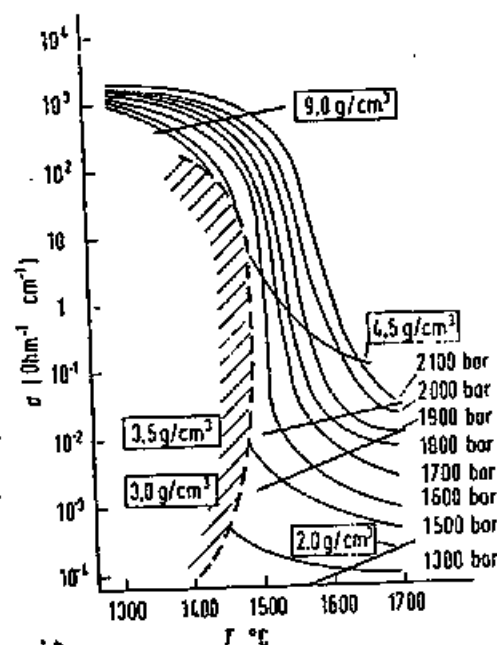


Fig. 3
Minimum separation of s- and p-state ΔE in mercury as a function of the cube root of the number density N (The upper scale gives the density ρ)

(F. Hensel 1971)⁶²⁾

図. 28.



Specific conductivity of Hg.
(R. Schmutzler et al.)⁵⁸⁾

図29

図29 は、等圧及び等密度線に沿った電気伝導度の温度依存性を示す図である。注目すべき事は、電気伝導度の等密度線に沿った温度係数が、高密度及び低密度領域においては正であるのに対し、臨界密度近くの密度領域では負である事である。Hensel^{58,63)}達は、この奇妙な温度依存性を次のように説明している。即ち、高密度の流体は、液体と似た性質を持ち、温度が高い程その電子状態は自由電子的になり、電気伝導度が増す。又、密度の小さい流体では、活性化型 (Activation Type) の電

気伝導によって、温度が高い程電気伝導度が大きくなる。一方、中間の密度領域における負の温度係数については、多原子分子の出現によるとしてゐる。

以上に述べた色々な実験事実の中で、次の三つの問題点に着目しよう。

- (1) 臨界点より上の流体のMI転移点は、密度だけで決められるか？

即ち、MI転移密度の温度依存性はあるのか否か？

- (2) 流体の空間的な構造は、如何にその物性に寄与するか？ 特に図29においてみられる、臨界密度近くの等密度電気伝導度が負の温度係数を持つのは何故か？

- (3) MI転移を一種の相転移とするなら、二相を区別するオーダー・パラメーターは何か？

以下、格子気体模型に基いた浸透理論を用いて、これらの点を明確にしよう。

§4.2 格子気体模型に基いたモデル

臨界点より上の流体を格子気体によって近似する。原子間距離がある臨界的な長さ l_c より小さい原子間においてのみ、電子が移動する事ができると仮定する。 l_c はおおよそ原子の直径程度の大きさである。定性的な結論を得るために、格子定数が l_c である二次元正方格子の格子気体を考える。両端が原子によって占められたボンドは、一定の有限の大きさの電気伝導度を持つが、それ以外のボンドの電気伝導度は0であるとする。この時、原子は有限の電気伝導度を持つボンドを通してクラスターを作ると考える事ができる(図30参照)。古典的な電気伝導に話を限れば、^{*}格子気体の密度が低くどのクラスターも有限の大きさである時は、外部から加えられた静電場は巨視的な電流を引き起し得ず、系は非金属状態である。浸透理論に従えば、ある温度 T で格子気体の密度がその温度での

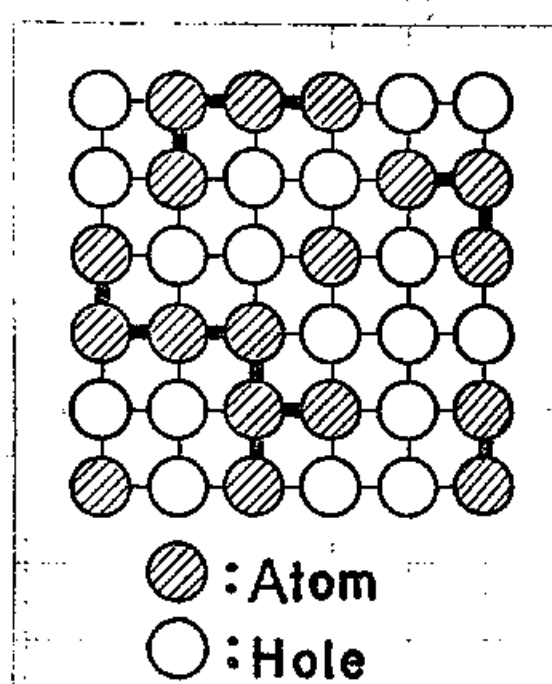


図. 30

— : Conductive bond

— : Opaque bond

前頁

*) 古典論に従う一つの理由は、量子論に従ってトニネル効果を考えに入れても、その効果のみによる電気伝導は、系が十分大まければ無視できると考えられる事である。又、我々は系の空間的な構造の物性に及ぼす影響について考察してゐるのであり、従って古典論に基く議論によつても十分知見が得られると考えられる事が、他の理由である。

臨界浸透密度 ρ_0^T を越えれば、無限に大きなクラスターが出現し、系は金属状態になると考えられる。従って、 ρ_0^T がその温度でのMI転移密度になる。又、密度 ρ 、温度 T の格子気体の静的電気伝導度 $\sigma^T(\rho)$ は、無限につながった有限の電気伝導度を持つボンドの全ボンド数に対する割合に比例すると考えられる。即ち、

$$\sigma^T(\rho) = \mu^T(\rho) \cdot b^T(\rho), \quad (4.1)$$

21, 22, 24, 64)

と表わせるであろう。

(3.7)式によって定義されているように、 $b^T(\rho)$ は系の空間的な構造の効果を表わしている。一方、 $\mu^T(\rho)$ は二つの効果を持つと考える事ができる。一つは、無限に大きなクラスター中に存在する、途中で終わっている浸透経路の効果 (dead end effect) であり、もう一つは、浸透経路に沿った電子の易動度である。我々は、 $b^T(\rho)$ のみに着目し、臨界

点より上の流体の空間的な構造がその電気的性質に如何なる影響を与えるかを考察する。

§ 4.3 計算機実験による結果

次のハミルトニアニで与えられる古典的な格子気体を考える。

$$\mathcal{H} = -4J \sum_{\langle i,j \rangle} n_i \cdot n_j \quad (J > 0). \quad (4.2)$$

ここで、 n_i は格子点 i に存在する粒子の数を表わし、1 または 0 の値をとる。 $\sum_{\langle i,j \rangle}$ は最近接格子点対についての和を意味しており、 $4J$ は最近接格子点に存在する原子間のペア・ポテンシャルである。この格子気体は、

$$\sigma_i = 2n_i - 1, \quad (4.3)$$

という変換を行えば、(3.5)式のハミルトニアニを持つイジング系と等価である事が知られている。⁽⁴⁵⁾ この時、格子気体の原子はイジン

が系の $+1$ スピンに、又空孔は -1 スピンに対応する。与えられた密度 ρ の格子気体に於ける原子の空間的な配置に関する情報は、

$$I = 2\rho - 1 \quad (4.4)$$

を満足するような外場のかけられたいミニグシステムから得る事ができる。

格子気体の圧力は、次式で与えられる。^(4.5)

$$P = \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{\mu H} \{1 + I\} d(\mu H) \quad (4.5)$$

ここに、 N , V は格子気体の原子数及び体積を表わす。

第三章で得た結果を格子気体に焼直す事によって、MI 転移の相図、電気伝導度に対する $\sigma^T(\rho)$ 、即ち空間的な構造の効果等に対する知見を得る事ができる。

4.3.1 MI 転移の相図

図21の ρ_0^T より得た ρ, T 面における MI 転移の相図が図31に示されている。又 ρ_0^T に対応する圧力 p_0^T (臨界浸透圧力という) が, MI 転移圧力を与える。図32は, Appendix C に示す方法によって求めた p, T 面における相図である。転移密度, 転移圧力ともに正の温度係数を持つ事がわかる。

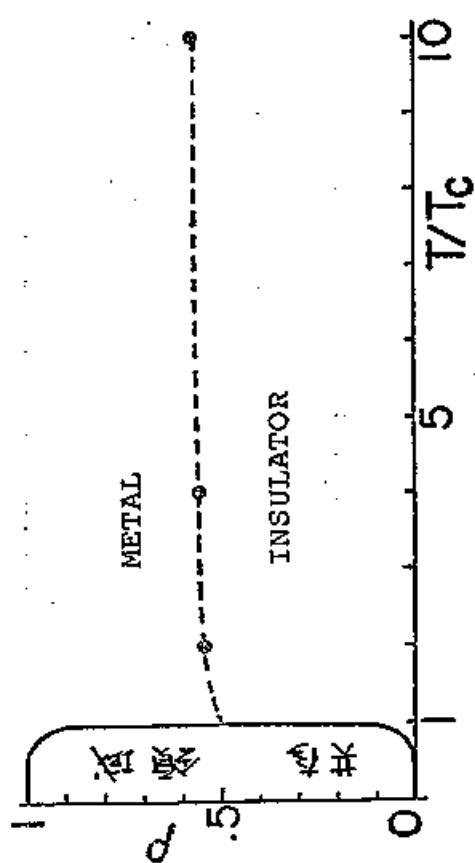


図31 ρ, T 面における MI 転移の相図

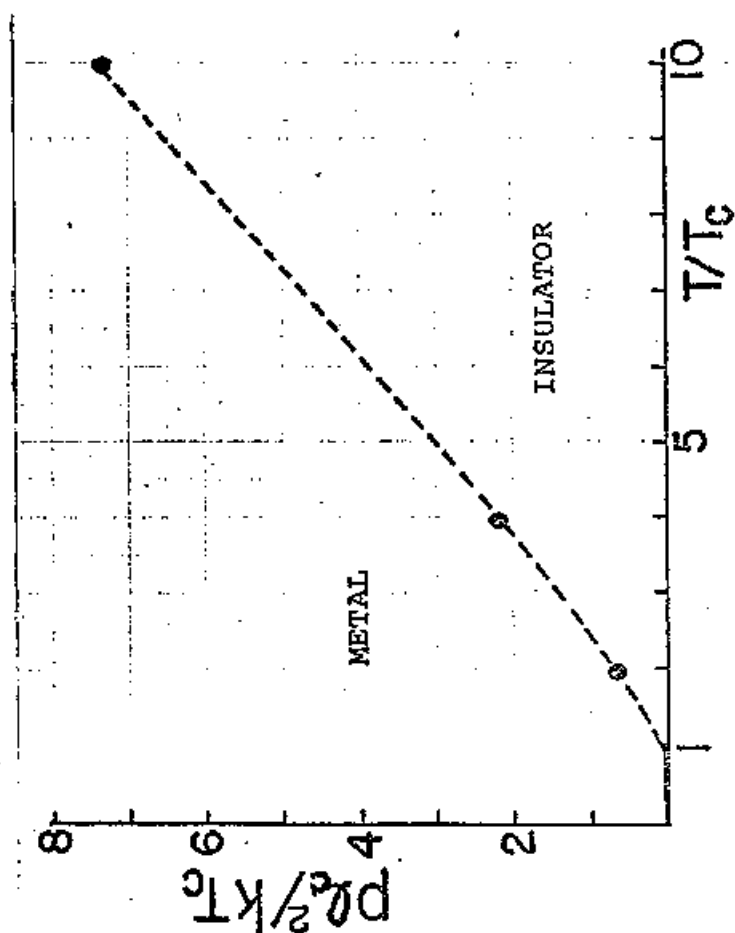


図32 p, T 面における MI 転移の相図

4.3.2. 等密度電気伝導度の温度依存性

電気伝導度に対する，格子気体の空間的構造の影響，即ち $b^T(\rho)$ の効果を調べよう。図33は， $b^T(\rho)$ の等密度線に沿った温度依存性を示す図である。この図は，図20に示されている $B_M^T(\rho)$ に対して， $\rho \leq \rho_0^T$ においては $B_M^T(\rho) = 0$ とし，更に $\rho > \rho_0^T$ においては， ρ が ρ_0^T に近づくとき連続的に $B_M^T(\rho)$ は0になると仮定して得られたものである。我々は，この図から $b^T(\rho)$ は電気伝導度に対して $(\partial \sigma / \partial T)_\rho < 0$ の効果を与える事及びその効果は $\rho_0^{Tc} \leq \rho \leq \rho_0^\infty$ において著しい事を結論できる。Appendix D. に示す方法に従って，実在の臨界点より上の流体において $b^T(\rho)$ の効果が顕著であると考えられる密度領域を推定する事ができる。流体水銀に対しては，その原子半径が 1.25 \AA であると仮定すると， $b^T(\rho)$ が大きな効果をもつ領域が $4.9 \text{ g/cm}^3 \leq \rho \leq 6.1 \text{ g/cm}^3$ になると推定される。他の

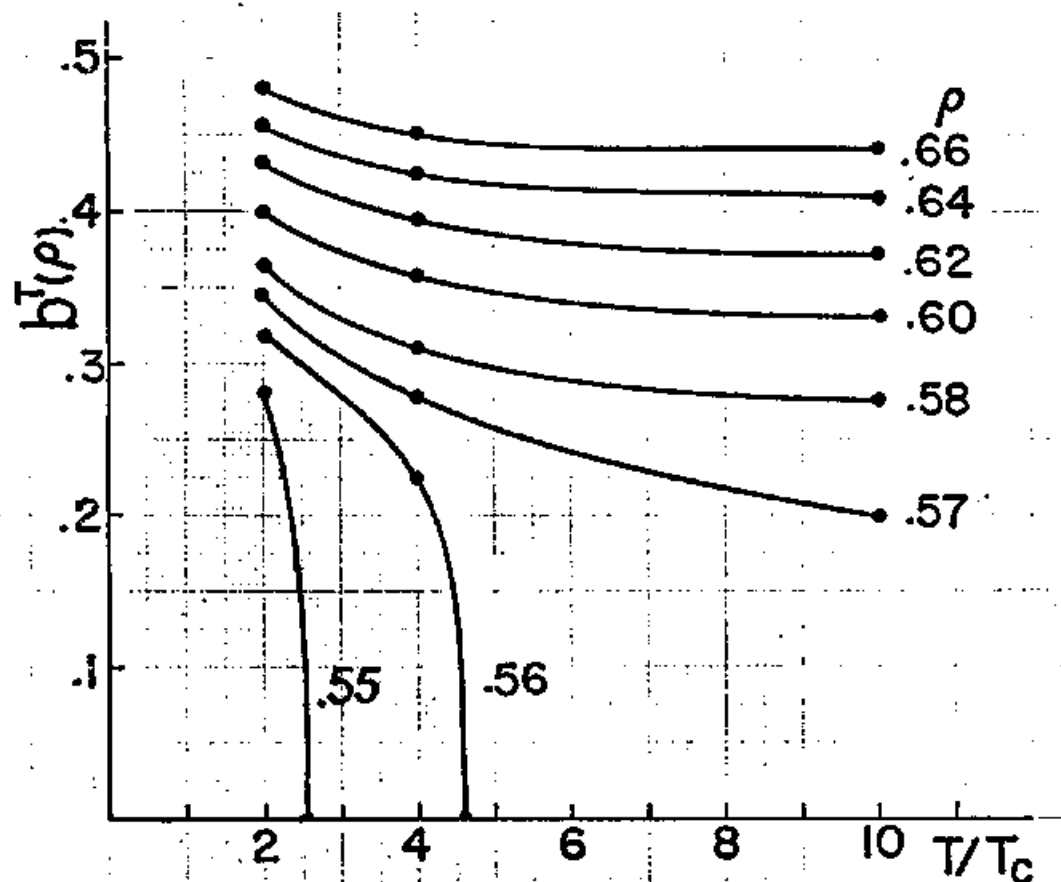


図 33. $b^T(\rho)$ vs T/T_c

物質についても，適当な原子半径を仮定すれば，表 5 に示すような $b^T(\rho)$ が大きな効果をもつと想像される密度領域を推定する事ができる。

Element	Atomic ^{**} radius (Å)	Estimated density region (g/cm ³)	
Hg	1.25 ^{**}	4.9	6.1
Na	1.54	0.30	0.37
K	1.96	0.25	0.31
Rb	2.11	0.43	0.54
Cs	2.25	0.55	0.69

* Covalent radius⁶⁶⁾.

** This value is selected to yield the best fit.

表. 5.

4.3.3 M I 転移のオーダー・パラメータ

我々のモデルに従えば, $b^T(\rho)$ は格子気体の金属状態においては有限の値をとり, 非金属状態においては 0 である。従って, もし M I 転移において浸透過程が重要であるならば, $b^T(\rho)$ がオーダー・パラメータの役割を果たす。図 34 は, ρ - T 面上の $b^T(\rho)$ の概念図である。一般の格子については, ρ_0^T は必ずしも 0.5 に等しくはない。

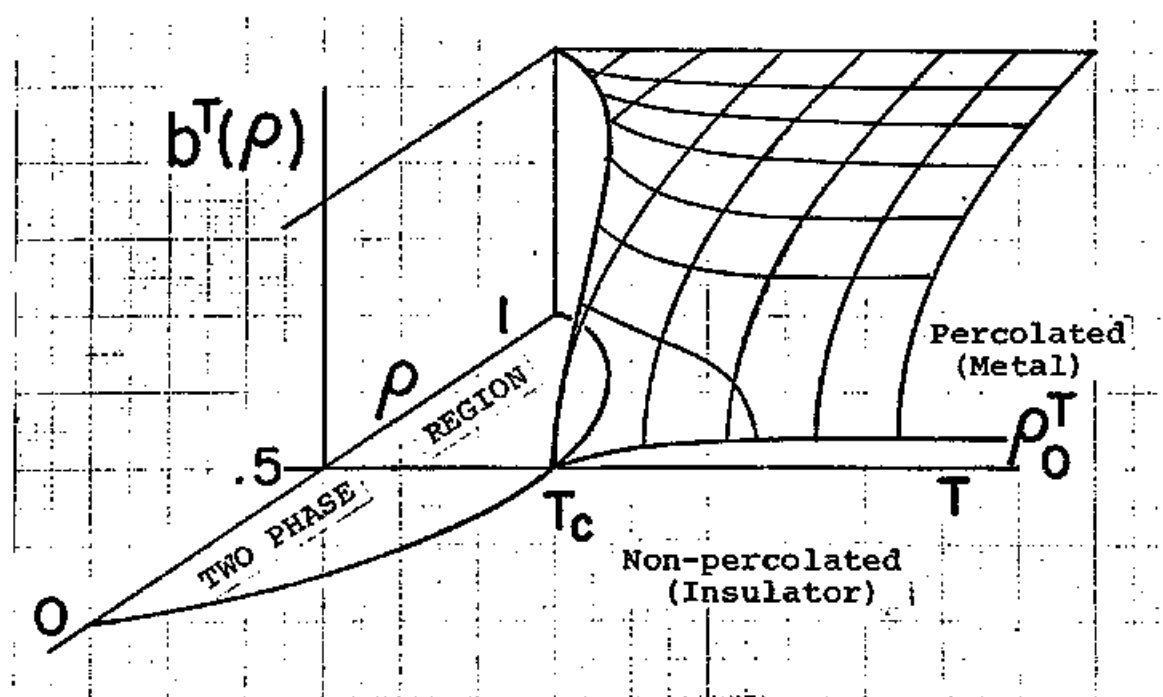


図. 34.

§4.4 実験との比較及び議論

§4.1 で述べたように、水銀などの臨界点より上の流体において、その圧力又は密度を変化させると顕著な MI 転移の起る事が観測されている。しかし、与えられた温度での MI 転移圧力又は密度を、実験事実から明確に指定することは困難である。MI 転移圧力については、温度の増加関数である事が推測されるが、MI 転移密度の温度依存性は明らかではない。

図31, 32 に示したように、我々のモデルでは、転移圧力、転移密度共に正の温度係数をもつ。それは、臨界温度に近い流体は、温度の高い流体に比べてより浸透経路がでぎやすくなる事に依っている。

MI 転移密度の温度依存性については、我々の得た結論と異なる議論もなされている。例えば、Alekseev²⁰⁾ は、流体が高温側から臨界温度に近づいたとき、密度のゆるぎの増加

によってポテンシャルのゆらぎが大きくなり、局在状態にある電子数が増加するため、流体が金属状態になるためにはより高い密度が必要であると推論した。又、通常のバンド理論では、系の密度（又は平均原子間距離）が与えられれば、温度に依らずに系が金属状態か否かが決定されると仮定されている。⁽⁶⁷⁾ 更に詳細な実験によって、これらの点が明らかにされることが望まれる。

次に、等密度線に沿った電気伝導度を比較しよう。我々のモデルでは電気伝導度は、(4.1)式で与えられる。係数の $\mu^T(\rho)$ は、主に無限につながった浸透経路に沿った電子の易動度を表わし、温度依存性は小さいと仮定できよう。この仮定が正しいならば、図33に示すように $b^T(\rho)$ 即ち流体の空間的な構造の効果によって、等密度線に沿った電気伝導度は、特定の密度領域で大きな負の温度係数を持つことになる。一方、Hgに関する実験事実によれば、図26, 29に示したように臨界密度近

くの密度領域で、等密度線に沿った電気伝導度が負の温度係数を持つ。又、図29から見られるように、臨界密度近くの密度 (4.5 g/cm^3) に沿った電気伝導度は、臨界温度の10%位の温度中で約2桁小さくなっている。我々の結果(図33)においても、臨界密度近傍 ($S=0.55$) において臨界温度の10%位の温度中で $\sigma(T)$ は急激に小さくなっている。従って、この点において我々のモデルは、流体水銀に関する実験事実を十分説明しうるモデルであり、臨界点近傍の流体金属の電氣的性質にその空間的な構造が顕著な影響を与えると結論することができる。

第五章 ベーテ格子における温度に 依存する浸透過程

§5.1. 序論及び定義

この章では、温度に依存する浸透過程の例として、ベーテ格子上の格子気体における浸透過程を考察する。ベーテ母関数¹⁾を用いて、浸透確率、平均クラスターサイズ、臨界浸透密度の温度依存性に対する厳密な表式を求めるのがこの章の目的である。

第三章で述べたように、温度に依存する浸透過程では、熱力学的極限における浸透過程を考える方が適当であるわけだが、ここでは厳密解を求めるために従来の方法に従って、最初から無限に大きな系での浸透過程を考えることにする。又、ベーテ格子では、系と同じオーダの数の格子点が表面に存在する⁶⁸⁾為、極限のとり方が問題になるが、最初に系の大きさを無限大にした系を考えることにする。ここでの結果は、十分大きな系の中心

付近の性質を表わすと考えてよい。

無限に大きなベ-テ格子は, 一つの格子点を
中心として, 下図のように $0, i_1, i_1 i_2, \dots, i_1 \dots i_l,$
..... ($i_1 = 1, 2, \dots, z, i_l = 1, 2, \dots, z-1$ ($l \geq 2$)) と
いう格子点によって表わすことができる。こ
こに, z は配位数である。

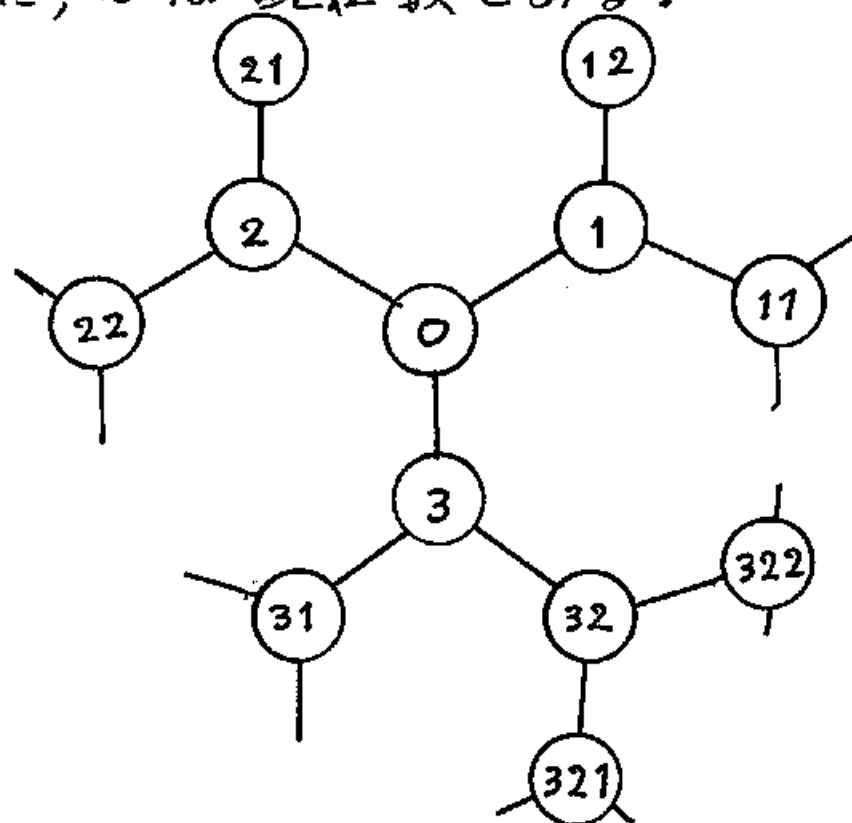


図. 35.

$z=3$ の
ベ-テ格子

古典的な格子気体のハミルトニアンは, 次
式で与えられる。

$$\mathcal{H}_L = -4J \left\{ \sum_{i_1=1}^z n_0 n_{i_1} + \sum_{i_1=1}^z \sum_{i_2=1}^{z-1} n_{i_1} n_{i_1 i_2} \right.$$

$$+ \left\{ \sum_{i_1=1}^Z \sum_{i_2=1}^{Z-1} \sum_{i_3=1}^{Z-1} n_{i_1 i_2} n_{i_1 i_2 i_3} + \dots \right\}. \quad (5.1)$$

ここで、 n_0 , $n_{i_1 i_2 \dots i_l}$ はそれぞれ中心の格子点及び $(i_1 i_2 \dots i_l)$ で表わされる格子点の上に存在する原子の数であり、1又は0の値をとる。定数 $-4J$ は、最近接格子点に存在する原子間に働くペアポテンシャルである。ハミルトニアン(5.1)で表わされる密度 ρ , 温度 T の格子気体を考えよう。第四章と同じように、最近接格子点を結ぶボンドでつながれている原子の集団を“クラスター”と呼ぶ。ベータ格子においては、そのクラスターは、形によらずその大きさ S によって特徴づけられる。何故ならば、そのクラスターを孤立させるのに必要な最小の格子点の数は形に依らず常に $(Z-2)S + 2$ である。Stockmayer⁶⁹⁾, 及び Fisher & Essam¹¹⁾ によって示されたように、与えられた一つの格子点を含む大きさ S の異なるクラスターの数 a_S は、

$$a_s = \frac{z}{zs - s + 1} \cdot \binom{zs - s + 1}{s - 1} \quad (s \geq 1) \quad (5.2)$$

で与えられる。与えられた一つの格子点が大きさ s の一つのクラスターに属する確率を $p_s(s, T)$ とすれば, 一つの格子点が有限の大きさをもつクラスターに属する確率 $F(s, T)$, 一つの格子点が無限に大きなクラスターに属する確率 $R(s, T)$ (第三章に従えば, $R(s, T)$ は浸透確率 $p^T(p)$ と同等である), 平均のクラスターサイズ $S(s, T)$ は次式で与えられる。

$$F(s, T) = \sum_{s=1} a_s p_s(s, T),$$

$$R(s, T) = p - F(s, T), \quad (5.3)$$

$$S(p, T) = \sum_{s=1} s a_s p_s(s, T) / F(s, T).$$

ここで, 和 \sum_s は有限の大きさをもつ全てのクラスターの和を意味するが, Appendix. E に示すように $s=\infty$ を含めてもよい。臨界浸透密度 p_0^T は, 第三章と同様に

$$\rho_0^T = \text{Sup} \{ \rho / R(\rho, T) = 0 \} \quad (5.4)$$

によって定義される。この章の目的は、
 $F(\rho, T)$, $R(\rho, T)$, $S(\rho, T)$, ρ_0^T の厳密な表式を
 求めることである。

§5.2 Formulation

$F(S, T)$ などを求めるためには, $P_S(S, T)$ を求めなければならぬ。 $T = \infty$ の極限では, $P_S(S, \infty) = p^S (1-p)^{(z-2)S+2}$ である。有限温度における $P_S(S, T)$ を求めるためには, ハミルトニアン(5.1)で与えられる格子気体に対応する次のハミルトニアンを持つイジング系を考えるといふ。

$$\mathcal{H}_I = -J \left\{ \sum_{i_1=1}^Z \sigma_0 \sigma_{\hat{\lambda}_1} + \sum_{i_1=1}^Z \sum_{i_2=1}^{Z-1} \sigma_{\hat{\lambda}_1} \sigma_{i_1 i_2} + \right. \\ \left. \sum_{i_1=1}^Z \sum_{i_2=1}^{Z-1} \sum_{i_3=1}^{Z-1} \sigma_{\hat{\lambda}_1 i_2} \sigma_{i_1 i_2 i_3} + \dots \right\} \\ - H \left\{ \sigma_0 + \sum_{i_1=1}^Z \sigma_{\hat{\lambda}_1} + \sum_{i_1=1}^Z \sum_{i_2=1}^{Z-1} \sigma_{\hat{\lambda}_1 i_2} + \dots \right\} \quad (5.5)$$

$$\text{但し, } \sigma_0 = 2n_0 - 1$$

$$\sigma_{\hat{\lambda}_1 i_2 \dots i_\ell} = 2n_{\hat{\lambda}_1 i_2 \dots i_\ell} - 1.$$

(5.6)

又, H は外場を表わすパラメータである。

(5.6) から, +スピンの粒子に, -スピンの空孔に対応することからわかる。

$(i_1 \dots i_\ell i_{\ell+1} \dots) / 1 \leq i_s \leq Z-1, \ell < \infty$ で指定される全格子点を格子点 $(i_1 i_2 \dots i_\ell)$ の外部と呼ぶ。

う。格子点 $(i_1, i_2, \dots, i_\ell)$ の外部のハミルトニア
ン $\mathcal{H}_{i_1, \dots, i_\ell}(\sigma_{i_1, \dots, i_\ell})$ を次式で定義する。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{i_1, \dots, i_\ell}(\sigma_{i_1, \dots, i_\ell}) = & -J \left\{ \sum_{i_{\ell+1}=1}^{z-1} \sigma_{i_1, \dots, i_\ell} \sigma_{i_1, \dots, i_{\ell+1}} \right. \\ & \left. + \sum_{i_{\ell+1}=1}^{z-1} \sum_{i_{\ell+2}=1}^{z-1} \sigma_{i_1, \dots, i_{\ell+1}} \sigma_{i_1, \dots, i_{\ell+2}} + \dots \right\} \\ & - H \left\{ \sigma_{i_1, \dots, i_\ell} + \sum_{i_{\ell+1}=1}^{z-1} \sigma_{i_1, \dots, i_{\ell+1}} + \dots \right\}. \quad (5.7) \end{aligned}$$

格子点 (i_1, \dots, i_ℓ) の外部に対する分配関数 $Z_\ell(\sigma)$ は、

$$Z_\ell(\sigma) = \sum_{out} \exp \left[-\frac{1}{kT} \mathcal{H}_{i_1, \dots, i_\ell}(\sigma) \right] \quad (5.8)$$

で定義される。但し、 \sum_{out} は外部格子点全体に
ついでの状態和を意味する。 \sum_{out} が存在する
ために、一応ここでは系は有限の大きさを持
つとする。又、中心から球状にのびたベ
ーリ格子を考え、 $Z_\ell(\sigma)$ は ℓ によってのみ定ま
るとし、どの分枝かに依らないとする。

$$Z_\ell(\sigma) / Z_\ell(-\sigma) = \exp(2\sigma L_\ell / kT) \quad (5.9)$$

によって定義される L_ℓ を ℓ 番目の殻の有効磁場という。(5.8)式から明らかに $Z_\ell(\infty)$ は次の関係式を満足する。

$$Z_\ell(\infty) = e^{H_0/kT} \left[e^{\sigma J/kT} Z_{\ell+1}(1) + e^{-\sigma J/kT} Z_{\ell+1}(-1) \right]^{z-1} \quad (5.10)$$

従って、 L_ℓ は次の漸化式を満足する。

$$e^{2L_\ell/kT} = e^{2H/kT} \left[\frac{e^{2(J+L_{\ell+1})/kT} + 1}{e^{2J/kT} + e^{2L_{\ell+1}/kT}} \right]^{z-1} \quad (5.11)$$

無限に大きな系の有効磁場 L_ℓ は、(5.11)式での系の大きさか無限大の極限として定義され、それは ℓ に依存しないと考えられる。従って、無限に大きな系の有効磁場を L とかくと、 L は

$$e^{2L/kT} = e^{2H/kT} \left[\frac{e^{2(J+L)/kT} + 1}{e^{2J/kT} + e^{2L/kT}} \right]^{z-1} \quad (5.12)$$

の解として与えられる。この有効磁場 L を用いると磁化 $\sigma \equiv \langle \sigma_i \rangle = \langle \sigma_1 \rangle = \dots$ は、

$$\rho = \frac{e^{4(J+L)/kT} - e^{4J/kT}}{e^{4(J+L)/kT} + 2e^{2(J+L)/kT} + e^{4J/kT}} \quad (5.13)$$

で与えられることか、Katsura & Takizawa⁷⁰⁾によって示された。 $p_s(s, T)$ は、この有効磁場 L を用いると簡単に求められる。実際、一つの格子点 i にスピ ± 1 (粒子) で占められた時、その最近接格子点の任意の格子点 j にスピ ± 1 で占められる確率 η は

$$\eta = \frac{e^{J/kT} Z(+1)}{e^{J/kT} Z(+1) + e^{-J/kT} Z(-1)} \quad (5.14)$$

で与えられる。但し、最初の格子点の外部分配関数を $Z(\pm 1)$ とかけた。従って、無限大系では

$$\eta = \frac{e^{2(J+L)/kT}}{e^{2(J+L)/kT} + 1} \quad (5.15)$$

である。この η を用いれば明らかに

$$p_s(s, T) = s \cdot \eta^{s-1} \cdot (1-\eta)^{(2-2)s+2} \quad (5.16)$$

である。(5.13)式と(5.15)式より η を s, T

の関数として表わすと $\sigma = 2\rho - 1$ であるから,

$$\eta(\rho, T) = 1 - \frac{2(1-\rho)}{1 + \sqrt{1 + 4\rho(1-\rho)(e^{4/\epsilon t} - 1)}} \quad (5.17)$$

を得る。ここで, $\epsilon = |\mathcal{J}|/\mathcal{J}$, $t = kT/|\mathcal{J}|$ であり, t は温度を表わすパラメータである。

図 36 に $\eta(\rho, t)$ を示す。

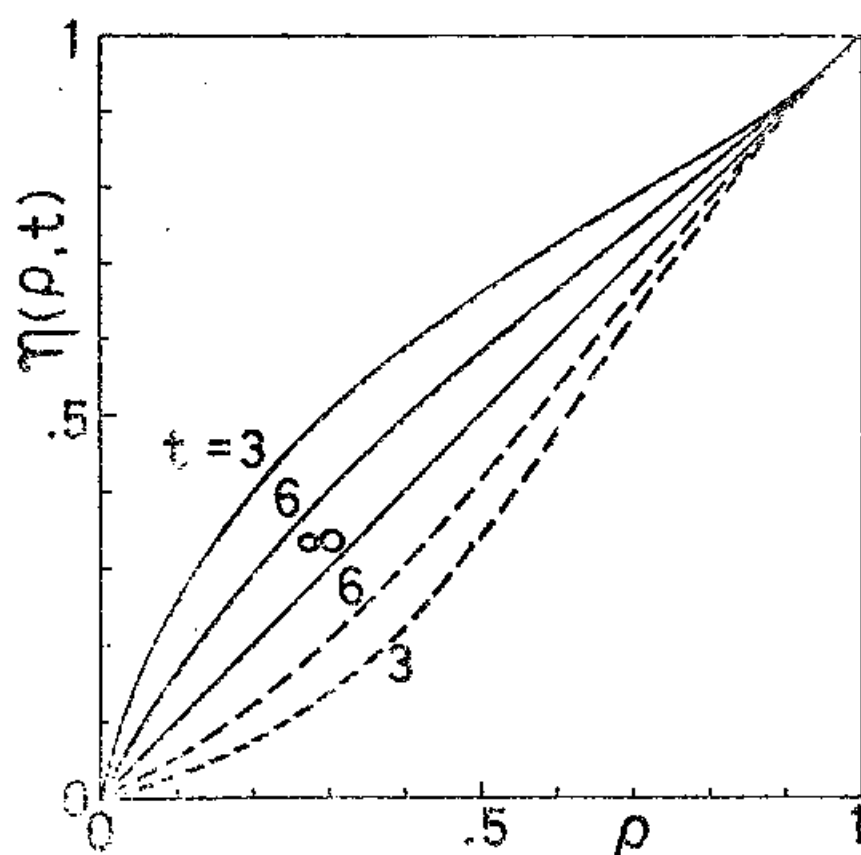


図 36 色々な温度での有効密度 $\eta(\rho, t)$
実線は引力, 破線は斥力の場合.

$\lim_{t \rightarrow \infty} \eta(s, t) = \rho$ であるから, $\rho_s(s, \infty)$ は

矛盾なく $\rho^s (1-\rho)^{(z-2)s+2}$ となる. この意味において $\eta(s, t)$ は "有効密度" と呼ぶ事ができる.

(5.2) 式と (5.16) 式を (5.3) 式に代入すると

$$F(s, t) = \rho \cdot (1-\eta)^z \cdot B'_z(\xi), \quad (5.18)$$

を得る. $\xi =$

$$\xi = \eta (1-\eta)^{z-2},$$

$$B_z(\xi) = \sum_s \frac{a_s}{s} \xi^s, \quad (5.19)$$

である. $B_z(\xi)$ は ベーテ母関数と呼ばれる. Appendix E. に示すように, $B_z(\xi)$ は $\xi \leq (z-2)^{z-2} / (z-1)^{z-1}$ に対して収束する. Fisher & Essam¹¹⁾ によって示されたいように

$$B_z(\xi) = \frac{z - 2(z-1)X(\xi)}{2\{1 - X(\xi)\}^2} \quad (5.20)$$

である。但し、 $X(\xi)$ は

$$X(1-X)^{z-2} = \xi \quad (5.21)$$

の根のうち $\lim_{\xi \rightarrow 0} X(\xi) = 0$ を満す根である。
 $X\{\xi(\eta)\}$ を $p^*(\eta)$ とかけば、 $F(s, t)$ に対する次の表式を得る。

$$F(s, t) = s \cdot \frac{p^*(\eta)}{\eta} \cdot \left\{ \frac{1-\eta}{1-p^*(\eta)} \right\}^2 \quad (5.22)$$

又、(5.3) 式より $R(s, t)$ は

$$R(s, t) = s \left[1 - \frac{p^*(\eta)}{\eta} \cdot \left\{ \frac{1-\eta}{1-p^*(\eta)} \right\}^2 \right] \quad (5.23)$$

で与えられる。

図 37 に示したように $\eta \leq \eta_0$ のとき $p^*(\eta) = \eta$ 、
 $\eta > \eta_0$ のとき $p^*(\eta) \neq \eta$ である。但し、 $\eta_0 = 1/z-1$ 。
 従って、

$$\eta > \eta_0 \text{ のとき } F(s, t) \neq s, R(s, t) \neq 0,$$

$$\eta \leq \eta_0 \text{ のとき } F(s, t) = s, R(s, t) = 0$$

である。即ち、 $\eta = \eta_0$ に対応する密度が

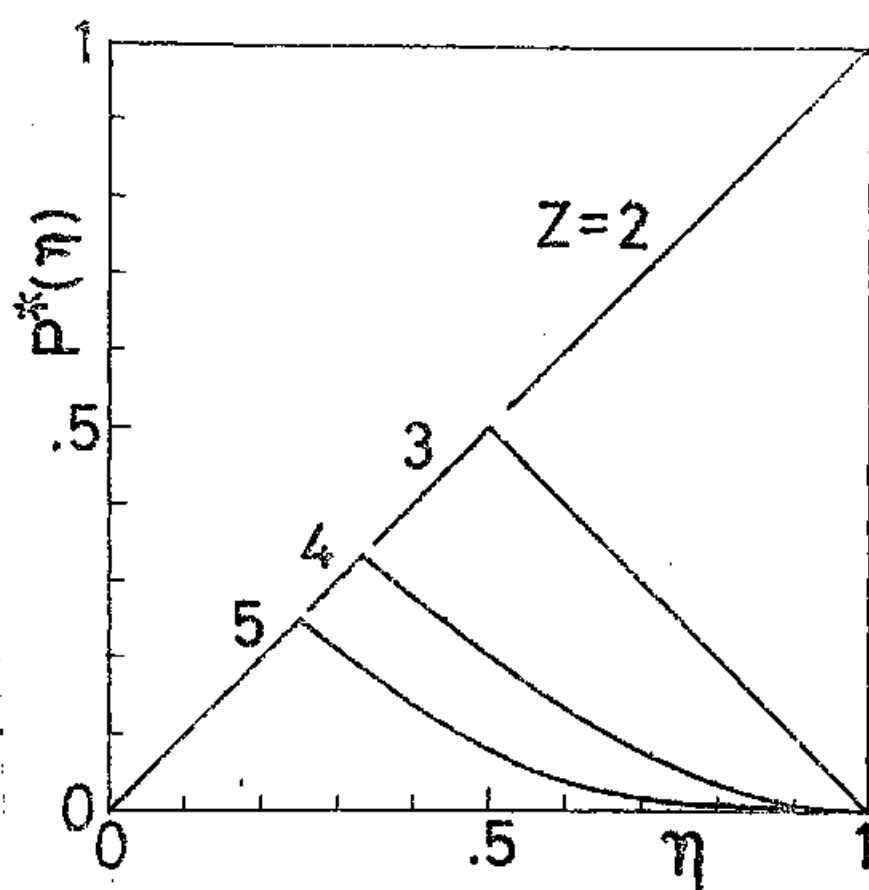


图 37 $P^*(\eta)$ vs. η

臨界浸透密度を与える。(5.17) 式より

$$\rho_0^T = \frac{z-1}{2z-3+(z-2)^2 e^{4/\epsilon t}} \quad (5.24)$$

を得る。 $T = \infty$ の極限で、 $\rho_0^T \rightarrow 1/z-1$ となり、通常の浸透理論の結果と一致する。

$S(\rho, t)$ は 次のように求めることができる。

$$\begin{aligned} S(\rho, t) &= \xi \sum s a_s \xi^{s-2} / \sum a_s \xi^{s-1} \\ &= \left\{ \xi \sum (s-1) a_s \xi^{s-2} + \sum a_s \xi^{s-1} \right\} / \sum a_s \xi^{s-1} \\ &= \left\{ \xi B_2''(\xi) + B_2'(\xi) \right\} / B_2'(\xi) . \end{aligned}$$

微分を実行すれば、簡単な計算によって

$$S(\rho, t) = \frac{1 + p^*(\eta)}{1 - (z-1)p^*(\eta)} \quad (5.25)$$

を得る。

次に、臨界浸透密度 ρ_0^T の近傍での表式を求めよう。

$\eta \cong \eta_0$ では $p^*(\eta) \sim \eta_0 - |\eta - \eta_0|$ である。又 η を ρ_0^T の近くで展開すれば、

$$\eta = \eta_0 + [\rho_0^T \cdot \{1 + z(z-2)e^{4/\epsilon t}\}]^{-1} (\rho - \rho_0^T) \\ + O(\rho - \rho_0^T),$$

である。従って、 $\rho \sim \rho_0^T$ に従って、

$$R(\rho, t) \sim \frac{2z\{2z-3 + (z-2)^2 e^{4/\epsilon t}\}}{(z-2)\{1 + z(z-2)e^{4/\epsilon t}\}} \cdot (\rho - \rho_0^T) \quad (5.26)$$

$$S(\rho, t) \sim \frac{z\{1 + z(z-2)e^{4/\epsilon t}\}}{(z-1)\{2z-3 + (z-1)^2 e^{4/\epsilon t}\}} \cdot \left|1 - \frac{\rho}{\rho_0^T}\right|^{-1} \quad (5.27)$$

を得る。どちらも、臨界指数は温度に依らずに一定である。これは、第三章で得た結果を支持する。

§5.3 計算結果

その小さい値に対し z は, $\phi^*(\eta)$ を簡単に求める事ができる。以下にその結果を書こう。

(i) $z = 2$,

$$\eta_0 = 1 \quad , \quad t_c (= kT_c/\mathcal{J}) = 0 \quad ,$$

$$\phi^*(\eta) = \eta \quad ,$$

$$R(\vartheta, t) = 0 \quad \text{for all } \vartheta \text{ and } t,$$

$$S(\vartheta, t) = (1+\eta)/(1-\eta) \quad ,$$

$$\rho_0^T = 1.$$

(ii) $z = 3$,

$$\eta_0 = 1/2 \quad , \quad t_c = 1.820$$

$$\phi^*(\eta) = 1-\eta \quad (\eta > 1/2) \quad ,$$

$$R(\vartheta, t) = \vartheta \cdot \frac{(2\eta-1)(\eta^2-\eta+1)}{\eta^3} \quad (\eta > 1/2) \quad ,$$

$$S(\vartheta, t) = \begin{cases} (1+\eta)/(1-2\eta) & (\eta < 1/2), \\ (2-\eta)/(2\eta-1) & (\eta > 1/2). \end{cases}$$

$$\rho_0^T = 2 / (3 + e^{4/6t})$$

$$(iii) \quad z = 4$$

$$\eta_0 = 1/3, \quad t_0 = 2.885,$$

$$\varphi^*(\eta) = \frac{1}{2} \{ 2 - \eta - \sqrt{\eta(4-3\eta)} \} \quad (\eta > 1/3),$$

$$R(\rho, t) = \rho \frac{3\eta^2 - 2 + (2-\eta)\sqrt{\eta(4-3\eta)}}{2\eta^2} \quad (\eta > 1/3),$$

$$S(\rho, t) = \begin{cases} (1+\eta)/(1-3\eta) & (\eta < 1/3), \\ \frac{(1-\eta)(4-3\eta) + 2\sqrt{\eta(4-3\eta)}}{(4-3\eta)(3\eta-1)} & (\eta > 1/3), \end{cases}$$

$$\rho_0^T = 3 / (5 + 4 e^{4/\epsilon t}).$$

但し, T_c は臨界温度である。

図 38 ~ 42 は, $z = 4$ に対する $F(\rho, t)$, $R(\rho, t)$, $S(\rho, t)$ を表わす。 図 43 ~ 45 は, $z = 3, 4, 6$ に対する臨界浸透密度の温度依存性を示す。これらの図で実線は引力 ($J > 0$) の場合, 破線は斥力 ($J < 0$) の場合である。又, 図 43 ~ 45 においては, 点線の部分は, $J > 0$ の時は二相共存領域, $J < 0$ の時は二部分格子の領域内にあり, 実現されない。

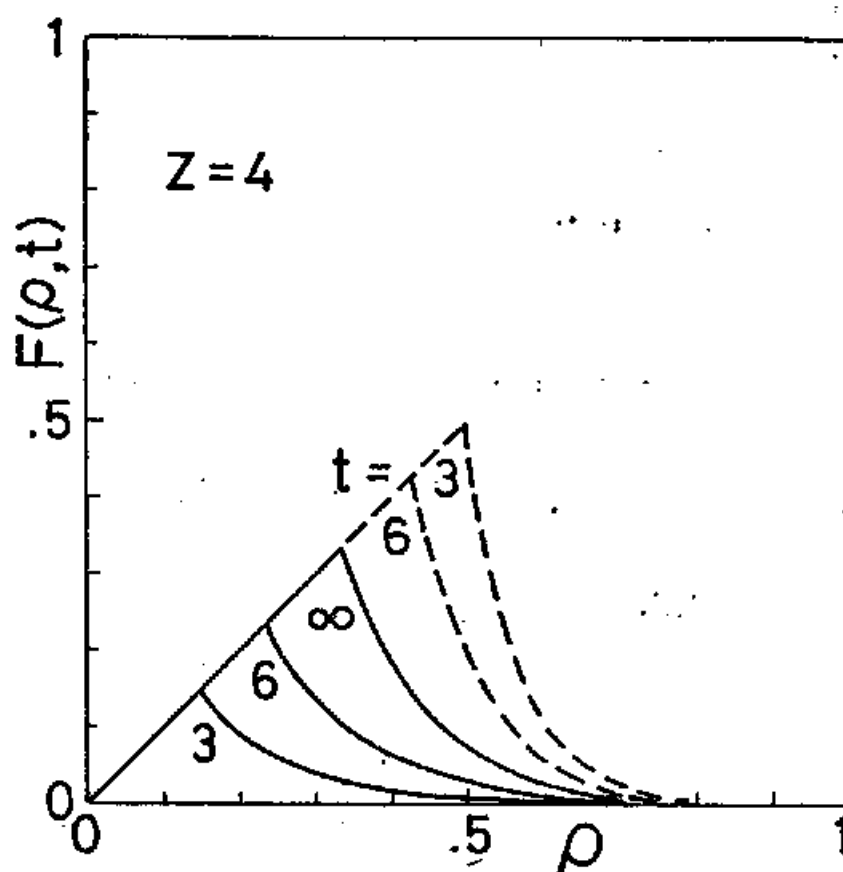


図.38. 任意の格子点が有限の大きさをもつクラスターに属する確率: $F(\rho, t)$
 実線は引力の場合, 破線は斥力の場合

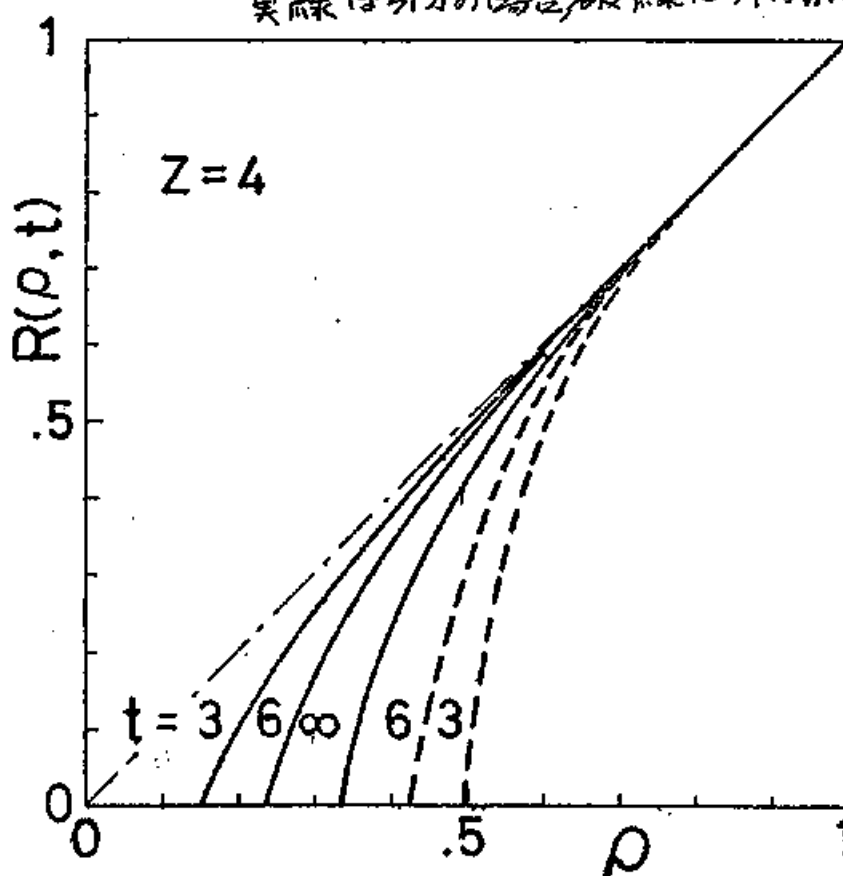


図.39. 浸透確率 $R(\rho, t)$
 実線は引力の場合, 破線は斥力の場合

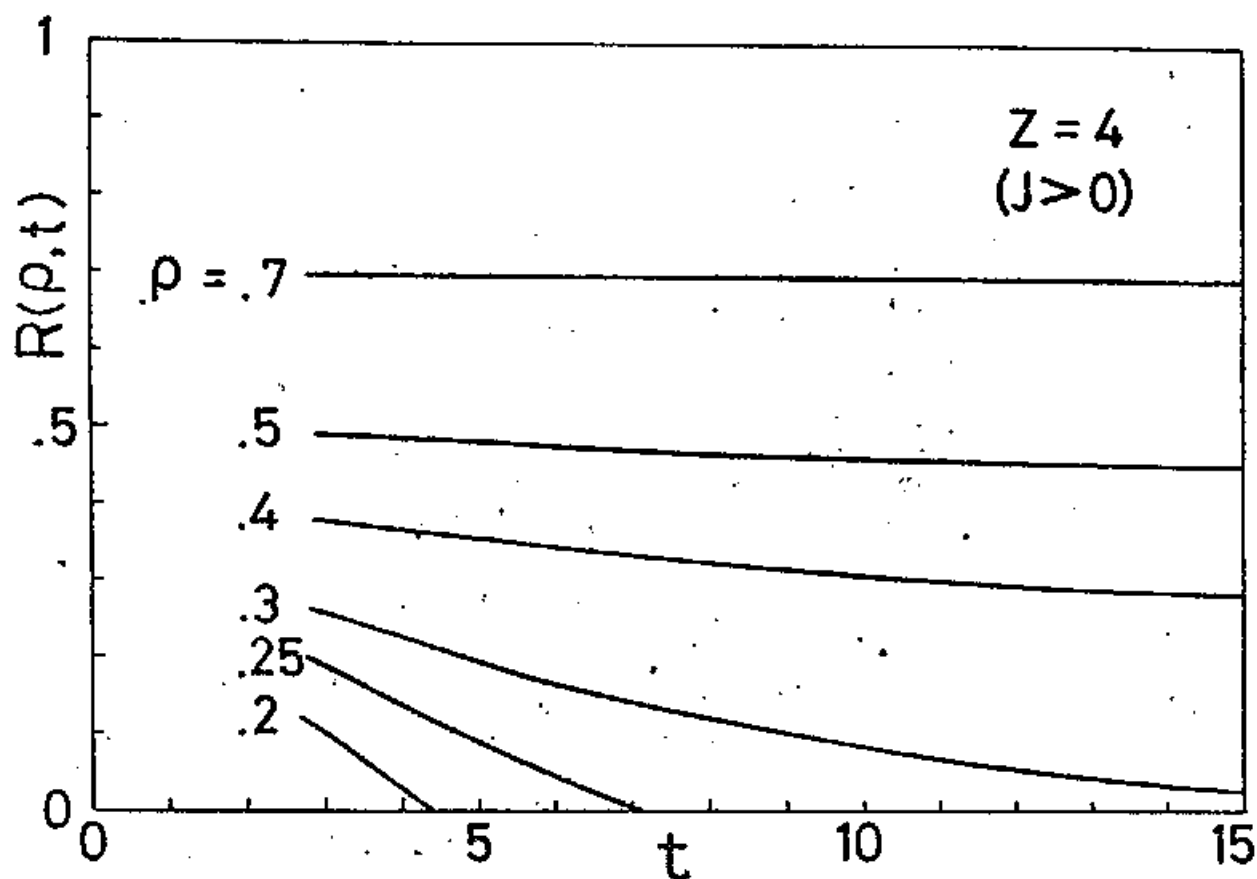


図.40 各密度での浸透確率の温度依存性
(引力の場合)

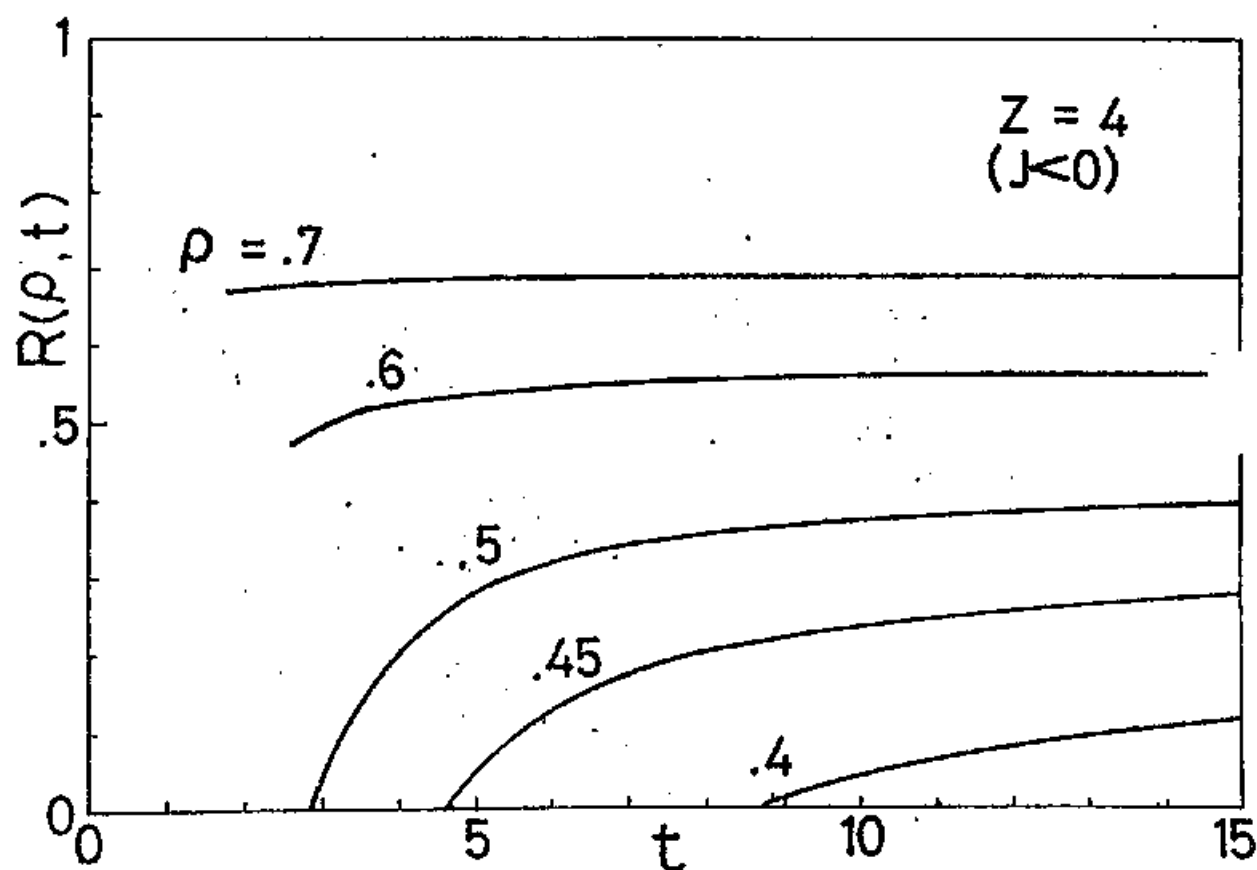


図.41 各密度での浸透確率の温度依存性
(斥力の場合)

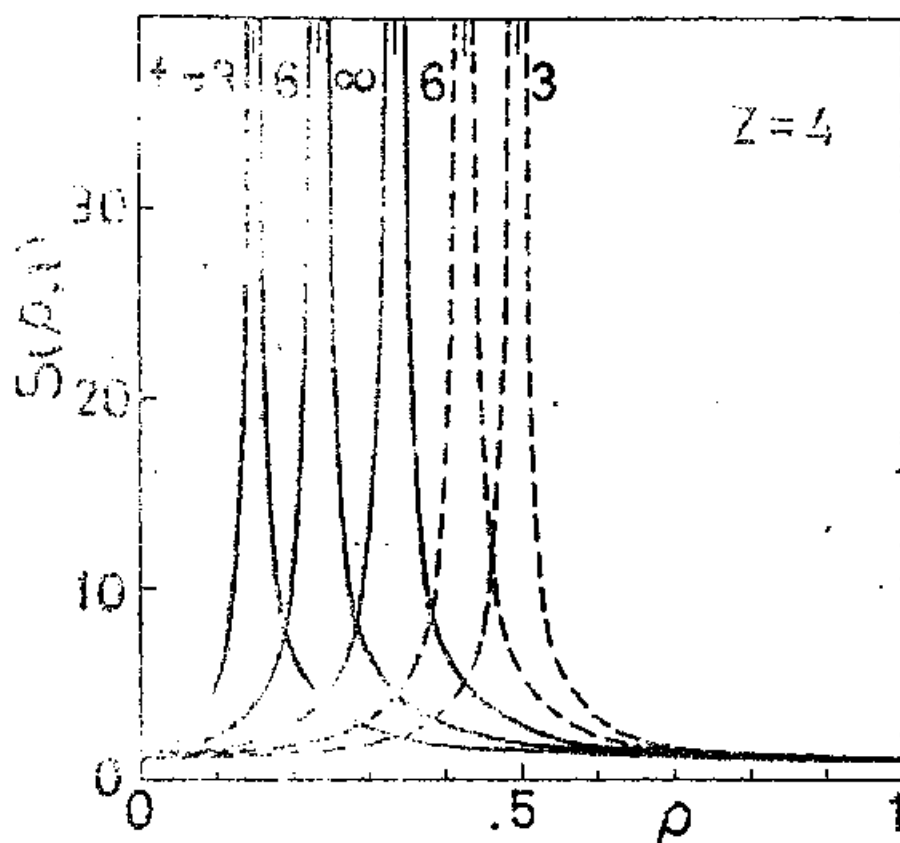


図.42. 平均のクラスターサイズ $S(\rho, t)$
 実線は引加の場合、破線は斥加の場合

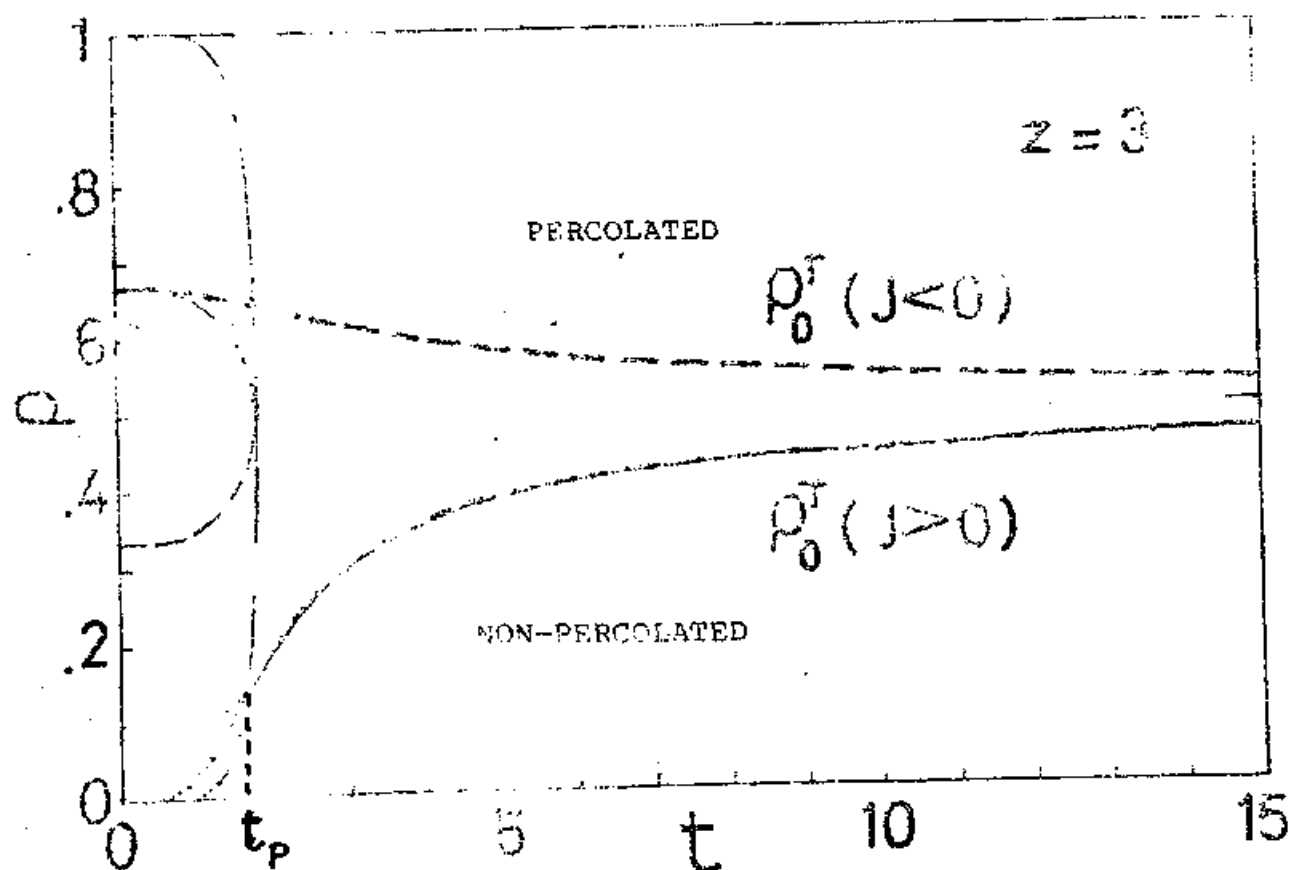


図.43. 臨界浸透密度の温度依存性 ($Z=3$)
 実線は引加の場合、破線は斥加の場合。
 細線曲に相共存領域(引加の場合)、二部分
 相共存領域(斥加の場合)を示す。点線は実現しない。

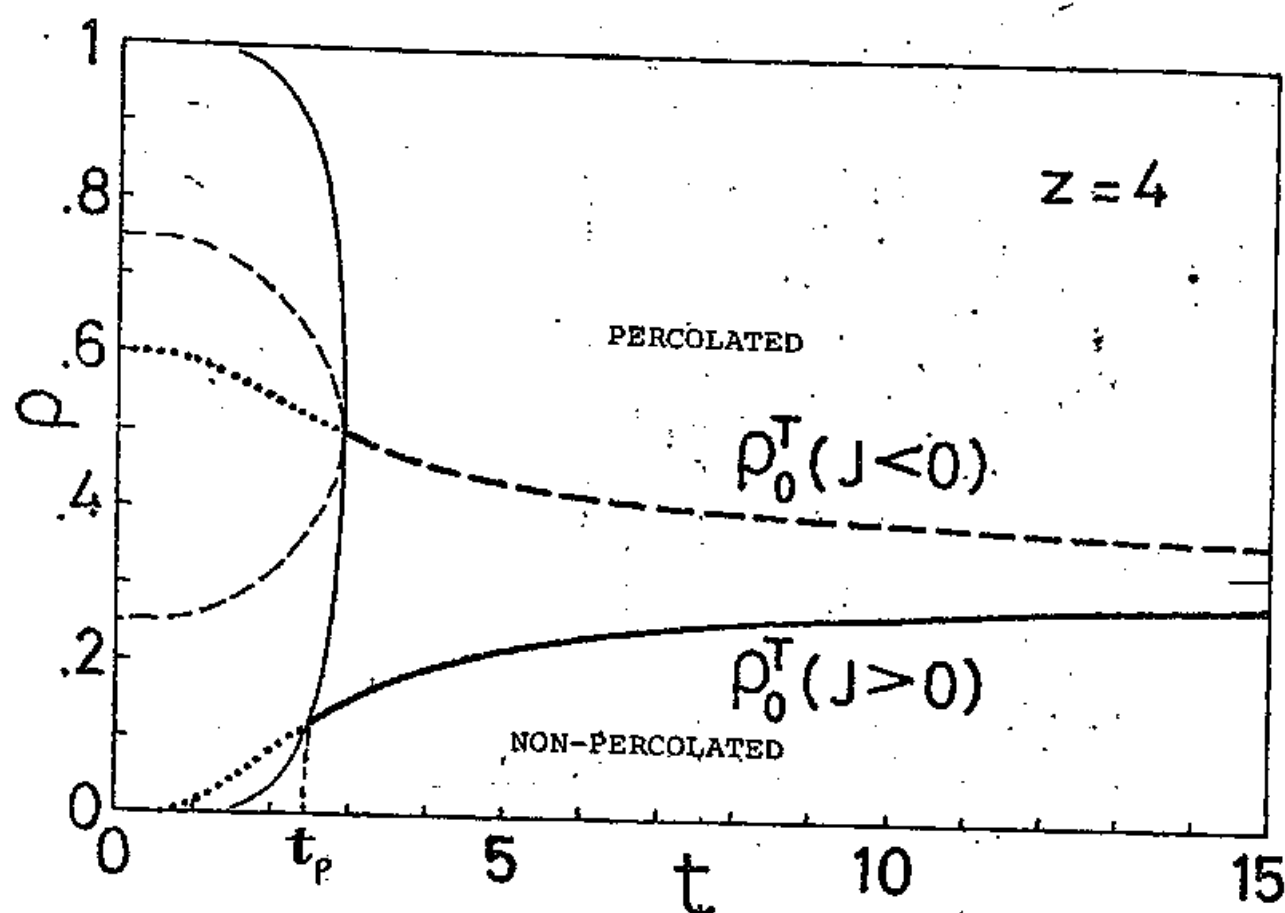


図44. 臨界浸透密度の温度依存性 ($z=4$)
記号は図43と同じ.

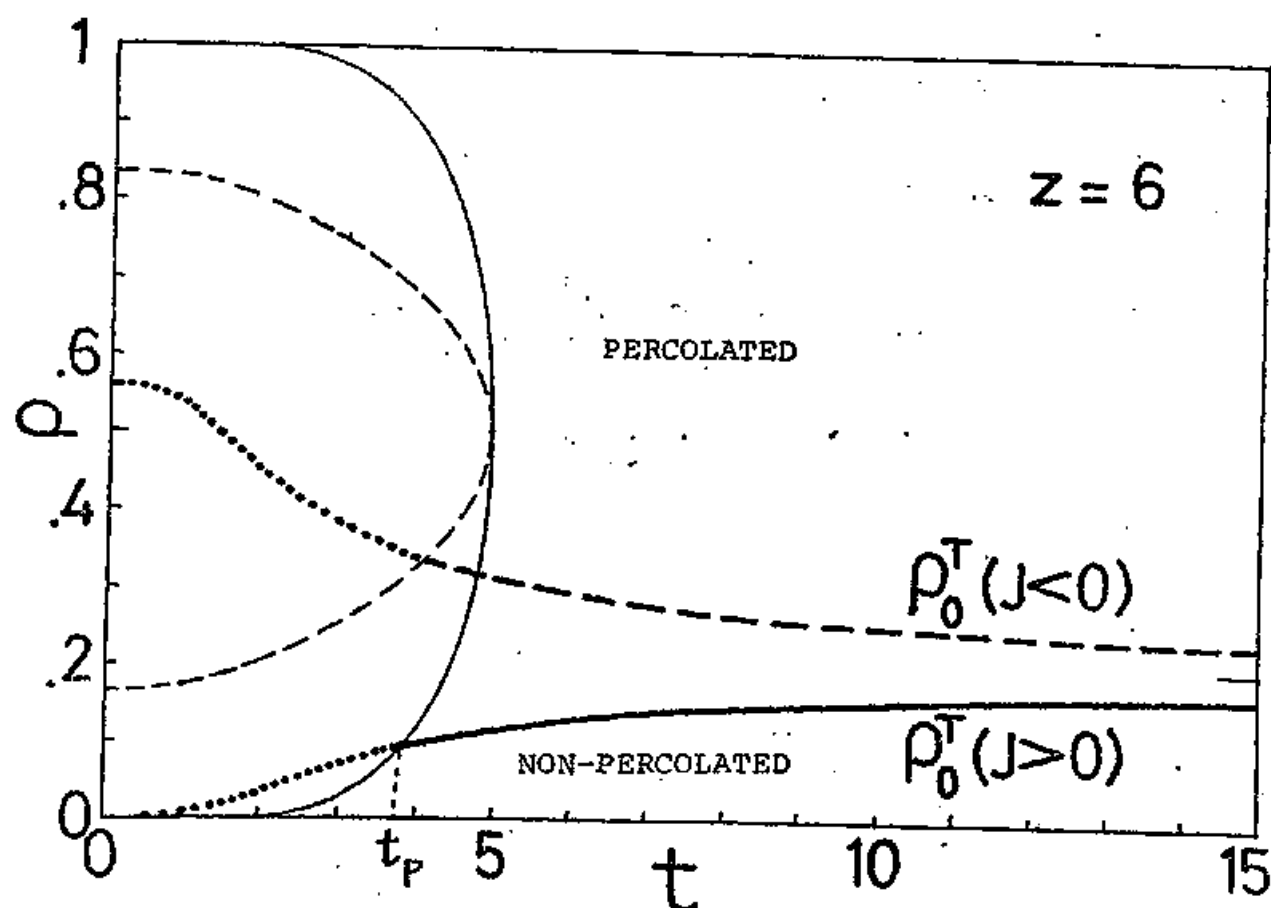


図45. 臨界浸透密度の温度依存性 ($z=6$)
記号は図43に同じ.

§5.4 議 論

我々は, $F(\rho, t)$, $R(\rho, t)$, $S(\rho, t)$ 及び ρ_0^T の厳密な表式を求めた。その結果, $R(\rho, t)$, $S(\rho, t)$ の ρ_0^T 近傍での臨界指数はそれぞれ $+1$, -1 であり, 温度に依存しないこと, ρ_0^T の温度係数は引力の場合正, 斥力の場合負になることを示した。これらの結論は, 第三章の結果と傾向として一致している。

図43 ~ 45 は, ある温度で格子気体の密度を増して行くと ρ_0^T に対応する密度で *non-percolated state* から *percolated state* へ一種の相変化をする事を示している。この転移を "浸透転移 (*percolation transition*)" と呼ぼう。浸透確率 $R(\rho, t)$ がこの転移のオーダパラメータの役割をする。注目すべきことは, 引力のある通常の格子気体において, $t \leq t_c$ (t_c は臨界温度) なる気体状態においても, もし $t \geq t_p$ (t_p は ρ_0^T が共存線を切る温度) なら浸透転移が存在しうることである。このことは, 通常の三次元格子についても成立すると考え

られる。実際、単純立方格子の場合、 $\rho_0^{\text{eq}} = 0.31$ であり、³⁾又最近の Müller-Krambhaar⁷⁾の結果によれば $\rho_0^{\text{eq}} = 0.18$ である。又、二次元正方格子では、第三章の結果から $\tau_F \tau_C$ でのみ浸透転移が可能であり、転移線は図.31. の MI 転移線に一致する。

ρ_0^T に対する (5.24) 式の表式は、第1章の (1.5) 式で示した、Kikuchiの結果と一致している。これは、Kikuchiの用いた cluster variation の近似が ベーテ格子では厳密であることを示している。

ここでは、ベーテ格子を最初から無限に大きいとして問題をといた。しかし、序論に述べたように、ベーテ格子では表面の効果が大きく、第三章のうに熱力学的極限における浸透過程を考えねばならない。これは今後に残された問題である。

格子気体で考えられる浸透転移が実在の気体においても観測されるかどうかは、現時点では不明である。もし実在の気体において

も浸透転移が起るなら、転移点において粘性、音速などに異常が見いだされるであろう。

尚、第四章で用いたモデルに従えば、臨界点より上の流体金属におけるMI転移を浸透転移であると考えることが出来る。

ま と め

筆者は、この論文において従来の温度に依存しない浸透理論の応用、温度に依存する浸透理論の定式化及びその応用を行つた。それによって、インバー型合金の示す奇妙な磁氣的性質は局在スピント模型に従えば、二種類のスピンの混晶の性質として理解できる事、及び臨界点より上の流体金属の電氣的性質に於ける温度に依存する空間的な原子の配置が重要な寄与をするであろう事を示した。又、ベータ格子上の格子気体の、温度に依存する浸透過程を厳密に解き、“浸透転移”という新しい概念を示した。

従来の浸透理論の応用は、つながりを形成する粒子(又はボンド)の配置に相関がなく完全に乱雑であると考えられる現象に限られてきた。筆者は、はいめてつながりを作る粒子の配置に相関がある場合に浸透理論を応用した。臨界点より上の流体における金属-非金

属転移に対して，適当なモデル化を行う事によって温度に依存する空間的な粒子の配置の効果を考察し，その転移が浸透転移として理解できる事を示した。注目すべき事は，通常の近似理論にあっては取扱いが困難である，空間的な構造が重要な役割を担う無秩序系の物理的性質に対して，現象をモデル化し，部分の完全な理解をすることなしにその全体的な性質についての知見を得てゐる事である。

このように浸透理論に基く研究は，従来の要素論的方法論によつては取り扱えない現象に対して有力である。本研究で行つたように，無秩序系における協力現象の現象論的な理解，とくにその空間的な構造の効果に対する知見を得るのに有力である。今後更に色々な現象に，浸透転移という考え方が応用される事が期待される。

謝 辞

筆者は、何よりもまず筆者を本研究に導いて下さり、貴重な時間をさいて終始有益な助言と激励をしていただいた山本常信先生に謝意を表したい。先生との共同研究を通じて、筆者は研究の面白さと厳しさをはじめて教えられた。

又、この研究の前半部においてはお知祐次先生、東北大浅野肇氏に、後半部においてはお大松田博嗣先生、理研荻田直史先生に負う所が多い。ここでも改めて諸先生に感謝する。

この研究を進める中で、量子化学研究室の方々には、有益な議論、批判をしていただいた。ここに感謝する次第である。

Appendix. A. クラスター判別プログラム

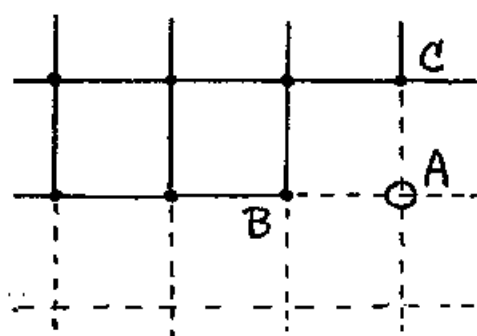
結晶格子中に，どんなクラスターが全じているかを知る事は，一種のパターン認識であり，計算機の最も不得手とする所である。以下，筆者の使用した考え方並びにプログラムを紹介する。理解しやすいように，初めに第三章において使用された二次元正方格子の場合を説明し，次いで第二章で用いられた面心立方格子の場合を説明する。

(1) 二次元正方格子

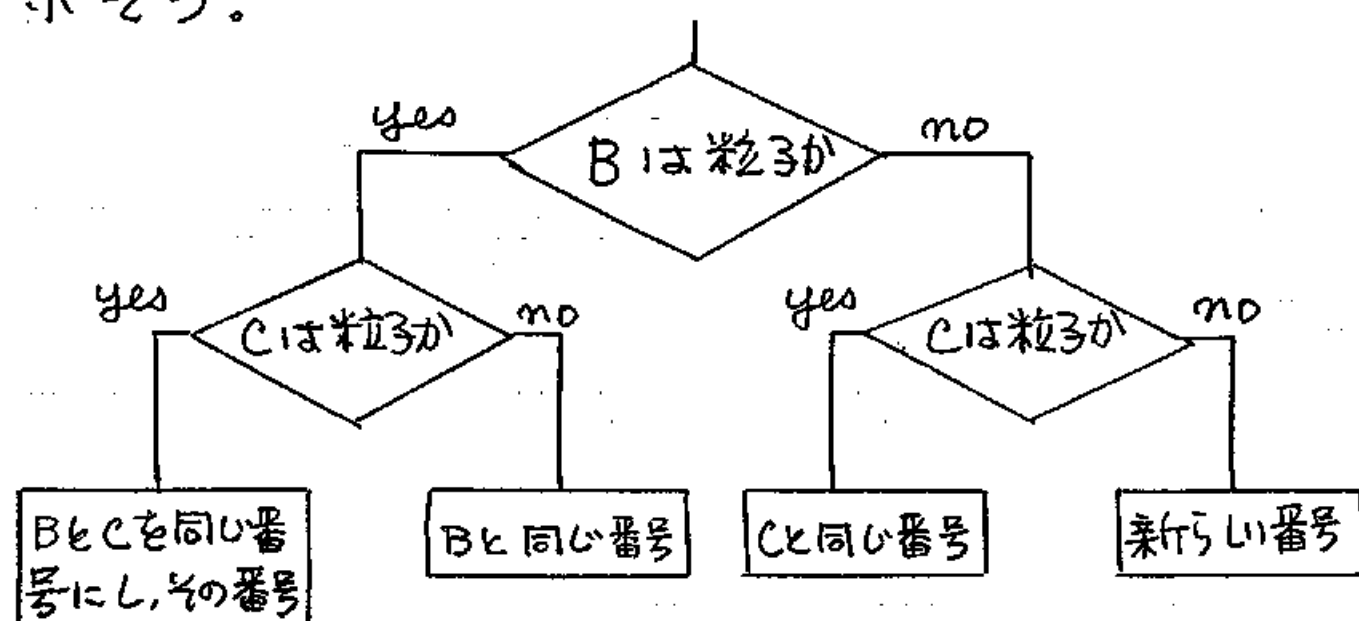
つながりを作る“粒子”が，ある確率で格子点に分布しているとする。

右図において，実線で表わされている部分では，

すでに各クラスターに番号がつけられているとする。格子点 A に粒子が存在する時，そ



の粒子の属するクラスターの番号を決めねばよい。格子点 B , C に粒子があるかないかによって四通りの場合があり、各場合の格子点 A の粒子の番号の付け方をフローチャートで示そう。



次に実際のプログラムを示そう。このプログラムにおいて、 IS は、 $IS(I, J) = 1$ または 0 に従って格子点 (I, J) が粒子か否かを表わす配列であり、 $NC(I, J)$ は、 (I, J) にある粒子の属するクラスターの番号を示す配列である。 ICS , IBS は各クラスターの大きさを表わす配列である。

A3
105

```

1      SUBROUTINE PERCO1
C      TOROIDAL CONDITION, NEAREST NEIGHBOUR DE TSUNAGU
2      COMMON L1/BLK1/IS(102,102)/BLK3/L,NP,RMCS,KC,RMO,ICS(1500),IBS(150
C      10),BTAIC(1500)/BLK4/NC(102,102)
C      CLUSTER NO SHIKIBETSU TO NMAEZUKE
3      NP = 0
4      IP = JP = 1
5      IF (IS(IP,JP),NE,1) GO TO 2030
6      NP = NP + 1
7      NC (IP,L1) = NP
8      2010 CONTINUE
9      NC (IP,JP) = NP
10     2020 CONTINUE
11     JP = JP + 1
12     IF (JP,EQ,L) GO TO 2050
13     IF (IS(IP,JP),EQ,1) GO TO 2010
14     GO TO 2040
15     2030 CONTINUE
16     NC (IP,L1) = 0
17     2040 CONTINUE
18     NC (IP,JP) = 0
19     JP = JP + 1
20     IF (JP,EQ,L) GO TO 2080
21     IF (IS(IP,JP),NE,1) GO TO 2040
22     NP = NP + 1
23     GO TO 2010
24     2050 CONTINUE
25     IF (IS(IP,JP),NE,1) GO TO 2100
26     IF (IS(IP,L1),NE,1) GO TO 2070
27     NC (IP,JP) = NC (IP,L1)
28     2060 CONTINUE
29     JP = JP - 1
30     IF (JP,EQ,1) GO TO 2110
31     IF (IS(IP,JP),NE,1) GO TO 2110
32     IF (NC(IP,JP),EQ,NC(IP,L1)) GO TO 2110
33     NC (IP,JP) = NC (IP,L1)
34     GO TO 2060
35     2070 CONTINUE
36     NC (IP,JP) = NC (IP,JP-1)
37     GO TO 2110
38     2080 CONTINUE
39     IF (IS(IP,JP),NE,1) GO TO 2100
40     IF (IS(IP,L1),NE,1) GO TO 2090
41     NC (IP,JP) = NC (IP,L1)
42     GO TO 2110
43     2090 CONTINUE
44     NP = NP + 1
45     NC (IP,JP) = NP
46     GO TO 2110
47     2100 CONTINUE
48     NC (IP,JP) = 0
49     2110 CONTINUE
50     IP = IP + 1

```

IENT (PERCO1)*

```
51      IF (IP.EQ.L) GO TO 2210
52      JP = 1
53      IF (IS(IP,JP).NE.1) GO TO 2140
54      IF (IS(IP-1,JP).NE.1) GO TO 2120
55      NC (IP,JP) = NC (IP,L1) = NC (IP-1,JP)
56      GO TO 2130
57 2120 CONTINUE
58      NP = NP + 1
59      NC (IP,JP) = NC (IP,L1) = NP
60 2130 CONTINUE
61      JP = JP + 1
62      IF (JP.EQ.L) GO TO 2170
63      IF (IS(IP,JP).NE.1) GO TO 2150
64      NC (IP,JP) = NC (IP,JP-1)
65      IF (IS(IP-1,JP).EQ.1) CALL TSUKE (IP,JP,NC(IP-1,JP))
66      GO TO 2130
67 2140 CONTINUE
68      NC (IP,L1) = 0
69 2150 CONTINUE
70      NC (IP,JP) = 0
71      JP = JP + 1
72      IF (JP.EQ.L) GO TO 2180
73      IF (IS(IP,JP).NE.1) GO TO 2150
74      IF (IS(IP-1,JP).NE.1) GO TO 2160
75      NC (IP,JP) = NC (IP-1,JP)
76      GO TO 2130
77 2160 CONTINUE
78      NP = NP + 1
79      NC (IP,JP) = NP
80      GO TO 2130
81 2170 CONTINUE
82      IF (IS(IP,JP).NE.1) GO TO 2100
83      NC (IP,JP) = NC (IP,JP-1)
84      IF (IS(IP-1,JP).EQ.1) CALL TSUKE (IP,JP,NC(IP-1,JP))
85      IF (IS(IP,L1).EQ.1) CALL TSUKE (IP,JP,NC(IP,L1))
86      GO TO 2110
87 2180 CONTINUE
88      IF (IS(IP,JP).NE.1) GO TO 2100
89      IF (IS(IP-1,JP).NE.1) GO TO 2190
90      NC (IP,JP) = NC (IP-1,JP)
91      IF (IS(IP,L1).EQ.1) CALL TSUKE (IP,JP,NC(IP,L1))
92      GO TO 2110
93 2190 CONTINUE
94      IF (IS(IP,L1).NE.1) GO TO 2200
95      NC (IP,JP) = NC (IP,L1)
96      GO TO 2110
97 2200 CONTINUE
98      NP = NP + 1
99      NC (IP,JP) = NP
100      GO TO 2110
101 2210 CONTINUE
102      JP = 1
103      NC (L1,JP) = NC ( 1,JP)
```

A5
107

EMENT (PERCOL)*

```

104      IF (IS(IP,JP),NE,1) GO TO 2250
105      IF (IS(L1,JP),NE,1) GO TO 2220
106      NC (IP,JP) = NC (IP,L1) = NC (L1,JP)
107      IF (IS(IP-1,JP),EQ,1) CALL TSUKE (IP,JP,NC(IP-1,JP))
108      GO TO 2240
109      2220 CONTINUE
110      IF (IS(IP-1,JP),NE,1) GO TO 2230
111      NC (IP,JP) = NC (IP,L1) = NC (IP-1,JP)
112      GO TO 2240
113      2230 CONTINUE
114      NP = NP + 1
115      NC (IP,JP) = NC ( IP,L1) = NP
116      2240 CONTINUE
117      JP = JP + 1
118      NC (L1,JP) = NC ( 1,JP)
119      IF (JP,EQ,L) GO TO 2290
120      IF (IS(IP,JP),NE,1) GO TO 2260
121      NC (IP,JP) = NC (IP,JP-1)
122      IF (IS(L1,JP),EQ,1) CALL TSUKE (IP,JP,NC(L1,JP))
123      IF (IS(IP-1,JP),EQ,1) CALL TSUKE (IP,JP,NC(IP-1,JP))
124      GO TO 2240
125      2250 CONTINUE
126      NC (IP,L1) = 0
127      2260 CONTINUE
128      NC (IP,JP) = 0
129      JP = JP + 1
130      NC (L1,JP) = NC ( 1,JP)
131      IF (JP,EQ,L) GO TO 2300
132      IF (IS(IP,JP),NE,1) GO TO 2260
133      IF (IS(L1,JP),NE,1) GO TO 2270
134      NC (IP,JP) = NC (L1,JP)
135      IF (IS(IP-1,JP),EQ,1) CALL TSUKE (IP,JP,NC(IP-1,JP))
136      GO TO 2240
137      2270 CONTINUE
138      IF (IS(IP-1,JP),NE,1) GO TO 2280
139      NC (IP,JP) = NC (IP-1,JP)
140      GO TO 2240
141      2280 CONTINUE
142      NP = NP + 1
143      NC (IP,JP) = NP
144      GO TO 2240
145      2290 CONTINUE
146      IF (IS(IP,JP),NE,1) GO TO 2350
147      NC (IP,JP) = NC (IP,JP-1)
148      IF (IS(L1,JP),EQ,1) CALL TSUKE (IP,JP,NC(L1,JP))
149      IF (IS(IP,L1),EQ,1) CALL TSUKE (IP,JP,NC(IP,L1))
150      IF (IS(IP-1,JP),EQ,1) CALL TSUKE (IP,JP,NC(IP-1,JP))
151      GO TO 2360
152      2300 CONTINUE
153      IF (IS(IP,JP),NE,1) GO TO 2350
154      IF (IS(L1,JP),NE,1) GO TO 2310
155      NC (IP,JP) = NC (L1,JP)
156      IF (IS(IP-1,JP),EQ,1) CALL TSUKE (IP,JP,NC(IP-1,JP))

```


NT (PERCO1)*

AG
08

```
157      IF (IS(IP,L1).EQ.1) CALL TSUKE (IP,JP,NC(IP,L1))
158      GO TO 2360
159      2310 CONTINUE
160      IF (IS(IP,L1).NE.1) GO TO 2320
161      NC (IP,JP) = NC (IP,L1)
162      IF (IS(IP-1,JP).EQ.1) CALL TSUKE (IP,JP,NC(IP-1,JP))
163      GO TO 2360
164      2320 CONTINUE
165      IF (IS(IP-1,JP).NE.1) GO TO 2340
166      NC (IP,JP) = NC (IP-1,JP)
167      GO TO 2360
168      2340 CONTINUE
169      NP = NP + 1
170      NC (IP,JP) = NP
171      GO TO 2360
172      2350 CONTINUE
173      NC (IP,JP) = 0
174      2360 CONTINUE
175      DO 2370 JP = 1 , L1
176      NC (L1,JP) = NC ( 1,JP)
177      2370 CONTINUE
C      PERCOLATION O MIRU
178      DO 3000 KT = 1, 1500
179      ICS (KT) = IBS (KT) = 0
180      BTAIC (KT) = 0,
181      3000 CONTINUE
182      DO 3010 IZ = 1 ,L
183      DO 3010 JZ = 1 ,L
184      IF (IS(IZ,JZ).NE.1) GO TO 3010
185      ICS (NC(IZ,JZ)) = ICS (NC(IZ,JZ)) + 1
186      IBS (NC(IZ,JZ)) = IBS(NC(IZ,JZ)) + (IS(IZ+1,JZ)+IS(IZ,JZ+1)+2)/
187      3010 CONTINUE
188      INP = KC = MO2 = 0
189      DO 3020 KX = 1 ,NP
190      IF (ICS(KX).EQ.0) GO TO 3020
191      INP = INP + ICS(KX)
192      MO2 = MO2 + ICS(KX)**2
193      KC = KC + 1
194      BTAIC (KC) = FLOAT(IBS(KX))/ FLOAT(ICS(KX))
195      ICS (KC) = ICS (KX)
196      IBS (KC) = IBS (KX)
197      3020 CONTINUE
198      RMCS = FLOAT (INP) /FLOAT (KC)
199      RMO = FLOAT (MO2) / FLOAT (INP**2)
200      RETURN
201      END
```

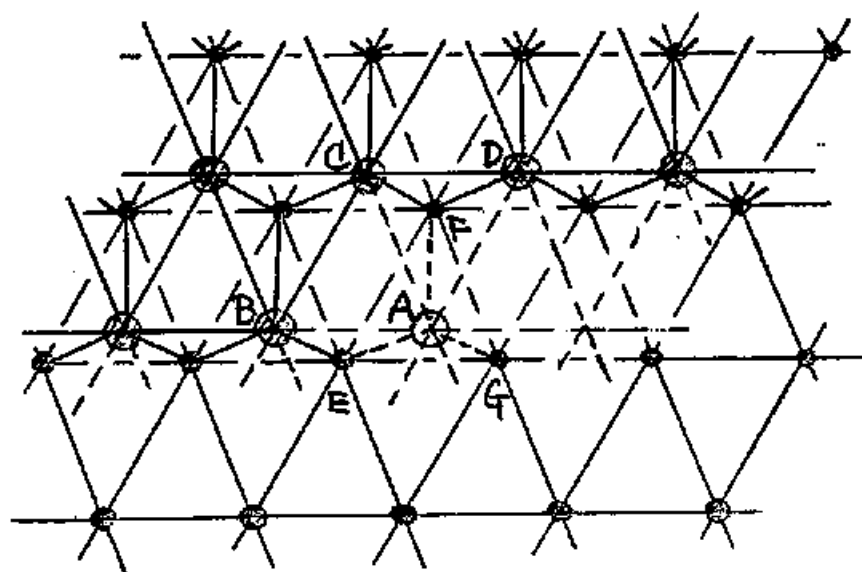
A7
109

EMENT *

```
1      SUBROUTINE TSUKE (IT,JT,NX)
2      C      CLUSTER NAME NO TSUKEKAE
3      COMMON L1/BLK4/NC(102,102)
4      IF (NC(IT,JT) - NX) 4000,4050,4010
5      4000 CONTINUE
6          NG = NX
7          NS = NC(IT,JT)
8          GO TO 4020
9      4010 CONTINUE
10         NG = NC(IT,JT)
11         NS = NX
12      4020 CONTINUE
13         IT1 = IT -1
14         DO 4030 IXT = 1 , IT1
15         DO 4030 JXT = 1 , L1
16             IF (NC(IXT,JXT).EQ.NG) NC(IXT,JXT) = NS
17         4030 CONTINUE
18         DO 4040 JXT = 1 , JT
19             IF (NC(IT,JXT).EQ.NG) NC(IT,JXT) = NS
20         4040 CONTINUE
21         NC (IT,L1) = NC(IT, 1)
22     4050 CONTINUE
23     RETURN
24     END
```

ii) 面心立方格子

(1, 1, 1) 面を底面とする平行六面体で考える。下図において, ii)と同様に実線部分の格子点ではすでにクラスターの番号付けがおわったとし, 格子点 A に粒子が存在する時, その粒子の属するクラスターの番号を決める。B, C, D, E, F, G の格子点に粒子があるか否かによって 64 通りの場合が存在する。フローチャートは, 繁雑になるので省略し, $X_0 \geq 6$ に対するプログラムを示しておく。尚 $X_0 < 6$ に対しては, 更にプログラムは複雑になり, フォートラン・スタートメント数は約 1300 行になる。



111

```

C      INVAR PROBLEM , CALCULATION OF MOMENT AT 0°K
C      MD * MD * MD F.C.C. LATTICE , CRITICAL NEAREST NEIGHBOUR NNC
C      J(F,F) LARGE LIMIT
1      DIMENSION S(23,23,23),CS(2000),IGC(2000),IS(201),KS(201),ICN(20),
      1T(20)
2      COMMON MD , NC(22,22,22)
3      MD = 21
4      SS = 4.5
5      NNC = 7
6      OWARI = 12
7      KR= 27500731634
8      CA = 0.34
9      KAIS = 1
10     500 CONTINUE
11     CONC = 0.
12     DO 30 I = 1 , MD+2
13     DO 30 J = 1 , MD+2
14     DO 30 K = 1 , MD+2
15     CALL KUNIRN (R,IR,KR)
16     IF (R.GT.CA) GO TO 10
17     S (I,J,K) = 1.
18     CONC = CONC + 1.
19     GO TO 20
20     10 S (I,J,K) = 0.
21     20 KR = IR
22     30 CONTINUE
23     CAE = CONC / FLOAT ((MD+2)**3)
24     DO 40 K = 2 , MD+1
25     DO 40 J = 2 , MD+1
26     DO 40 I = 2 , MD+1
27     MC = 0
28     IF (S(I,J,K).NE.0.) GO TO 40
29     IF (S(I-1,J-1,K-1).EQ.1.) MC = MC + 1
30     IF (S(I ,J-1,K-1).EQ.1.) MC = MC + 1
31     IF (S(I ,J ,K-1).EQ.1.) MC = MC + 1
32     IF (S(I-1,J-1,K ) .EQ.1.) MC = MC + 1
33     IF (S(I ,J-1,K ) .EQ.1.) MC = MC + 1
34     IF (S(I-1,J ,K ) .EQ.1.) MC = MC + 1
35     IF (S(I+1,J ,K ) .EQ.1.) MC = MC + 1
36     IF (S(I ,J+1,K ) .EQ.1.) MC = MC + 1
37     IF (S(I+1,J+1,K ) .EQ.1.) MC = MC + 1
38     IF (S(I ,J ,K+1).EQ.1.) MC = MC + 1
39     IF (S(I ,J+1,K+1).EQ.1.) MC = MC + 1
40     IF (S(I+1,J+1,K+1).EQ.1.) MC = MC + 1
41     IF (MC.GE.NNC) S(I,J,K) = SS
42     40 CONTINUE
43     WRITE (6,31)
44     31 FORMAT(1H0,3/,13H DISTRIBUTION)
45     DO 35 K = 2,4
46     WRITE(6,11) ((S(I,J,K), I = 2,MD+1),J=2,MD+1)
47     11 FORMAT(1H0,21F5.1)
48     WRITE (6,32)
49     32 FORMAT (1H0,27(5H * ))
50     35 CONTINUE
51     N = 0

```

772

ETMAIN)*

```
52      K = J = I = 2
53      50 CONTINUE
54      IF (S(I,J,K).EQ.0.) GO TO 70
55      N = N + 1
56      60 CONTINUE
57      NC(I,J,K) = N
58      I = I + 1
59      IF (I.GT.MD+1) GO TO 80
60      IF (S(I,J,K).NE.0.) GO TO 60
61      70 CONTINUE
62      NC(I,J,K) = 0
63      I = I + 1
64      IF (I.LE.MD+1) GO TO 50
65      80 CONTINUE
66      J = J + 1
67      IF (J.GT.MD+1) GO TO 130
68      I = 2
69      IF (S(I,J,K).EQ.0.) GO TO 110
70      IF (S(I,J-1,K).EQ.0.) GO TO 90
71      NC(I,J,K) = NC(I,J-1,K)
72      GO TO 100
73      90 CONTINUE
74      N = N + 1
75      NC(I,J,K) = N
76      100 CONTINUE
77      I = I + 1
78      IF (I.GT.MD+1) GO TO 80
79      IF (S(I,J,K).EQ.0.) GO TO 110
80      NC(I,J,K) = NC(I-1,J,K)
81      IF (S(I-1,J-1,K).NE.0.) GO TO 100
82      IF (S(I,J-1,K).EQ.0.) GO TO 100
83      CALL HENKAN(I,J,K,NC(I,J-1,K))
84      GO TO 100
85      110 CONTINUE
86      NC(I,J,K) = 0
87      I = I + 1
88      IF (I.GT.MD+1) GO TO 80
89      IF (S(I,J,K).EQ.0.) GO TO 110
90      IF (S(I-1,J-1,K).NE.0.) GO TO 120
91      IF (S(I,J-1,K).EQ.0.) GO TO 90
92      NC(I,J,K) = NC(I,J-1,K)
93      GO TO 100
94      120 CONTINUE
95      NC(I,J,K) = NC(I-1,J-1,K)
96      GO TO 100
97      130 CONTINUE
98      K = K + 1
99      IF (K.GT.MD+1) GO TO 380
100     J = I = 2
101     140 CONTINUE
102     IF (S(I,J,K).EQ.0.) GO TO 170
103     IF (S(I,J,K-1).EQ.0.) GO TO 150
104     NC(I,J,K) = NC(I,J,K-1)
105     GO TO 160
106     150 CONTINUE
```

TMAIN)*

713

```
107      N = N + 1
108      NC (I,J,K) = N
109      160 CONTINUE
110      I = I + 1
111      IF (I.GT.MD+1) GO TO 180
112      IF (S(I,J,K).EQ.0.) GO TO 170
113      NC (I,J,K) = NC (I-1,J,K)
114      IF (S(I,J,K-1).EQ.0.) GO TO 160
115      CALL HENKAN (I,J,K,NC(I,J,K-1))
116      GO TO 160
117      170 CONTINUE
118      NC (I,J,K) = 0
119      I = I + 1
120      IF (I.LE.MD+1) GO TO 140
121      180 CONTINUE
122      J = J + 1
123      IF (J.GT.MD+1) GO TO 130
124      I = 2
125      IF (S(I,J,K).EQ.0.) GO TO 230
126      IF (S(I,J-1,K).EQ.0.) GO TO 190
127      NC (I,J,K) = NC (I,J-1,K)
128      IF (S(I,J-1,K-1).NE.0.) GO TO 220
129      IF (S(I,J ,K-1).EQ.0.) GO TO 220
130      GO TO 280
131      190 CONTINUE
132      IF (S(I,J-1,K-1).NE.0.) GO TO 200
133      IF (S(I,J ,K-1).NE.0.) GO TO 210
134      N = N + 1
135      NC (I,J,K) = N
136      GO TO 220
137      200 CONTINUE
138      NC (I,J,K) = NC (I,J-1,K-1)
139      GO TO 220
140      210 CONTINUE
141      NC (I,J,K) = NC (I,J,K-1)
142      220 CONTINUE
143      I = I + 1
144      IF (I.GT.MD+1) GO TO 180
145      IF (S(I,J,K).EQ.0.) GO TO 230
146      GO TO 330
147      230 CONTINUE
148      NC (I,J,K) = 0
149      I = I + 1
150      IF (I.GT.MD+1) GO TO 180
151      IF (S(I,J,K).EQ.0.) GO TO 230
152      IF (S(I-1,J-1,K).NE.0.) GO TO 300
153      IF (S(I,J-1,K).NE.0.) GO TO 270
154      IF (S(I-1,J-1,K-1).NE.0.) GO TO 240
155      IF (S(I ,J-1,K-1).NE.0.) GO TO 250
156      IF (S(I ,J ,K-1).NE.0.) GO TO 260
157      N = N + 1
158      NC (I,J,K) = N
159      GO TO 220
160      240 CONTINUE
161      NC (I,J,K) = NC (I-1,J-1,K-1)
```

MAIN)*

```
162      GO TO 220
163      250 CONTINUE
164      NC (I,J,K) = NC (I,J-1,K-1)
165      GO TO 220
166      260 CONTINUE
167      NC (I,J,K) = NC (I,J,K-1)
168      GO TO 220
169      270 CONTINUE
170      NC (I,J,K) = NC (I,J-1,K)
171      IF (S(I,J-1,K-1).NE.0.) GO TO 220
172      IF (S(I-1,J-1,K-1).NE.0.) GO TO 290
173      IF (S(I ,J ,K-1).EQ.0.) GO TO 220
174      280 CONTINUE
175      CALL HENKAN (I,J,K,NC(I,J,K-1))
176      GO TO 220
177      290 CONTINUE
178      CALL HENKAN (I,J,K,NC(I-1,J-1,K-1))
179      GO TO 220
180      300 CONTINUE
181      NC (I,J,K) = NC (I-1,J-1,K)
182      IF (S(I,J-1,K).NE.0.) GO TO 320
183      IF (S(I-1,J-1,K-1).NE.0.) GO TO 220
184      IF (S(I,J-1,K-1).NE.0.) GO TO 310
185      IF (S(I,J,K-1).EQ.0.) GO TO 220
186      GO TO 280
187      310 CONTINUE
188      CALL HENKAN (I,J,K,NC(I,J-1,K-1))
189      GO TO 220
190      320 CONTINUE
191      IF (S(I-1,J-1,K-1).NE.0.) GO TO 220
192      IF (S(I ,J-1,K-1).NE.0.) GO TO 220
193      IF (S(I ,J ,K-1).EQ.0.) GO TO 220
194      GO TO 280
195      330 CONTINUE
196      NC (I,J,K) = NC (I-1,J,K)
197      IF (S(I-1,J-1,K).NE.0.) GO TO 360
198      IF (S(I ,J-1,K).EQ.0.) GO TO 370
199      IF (S(I-1,J-1,K-1).EQ.0.) GO TO 350
200      IF (S(I ,J-1,K-1).NE.0.) GO TO 220
201      340 CONTINUE
202      CALL HENKAN (I,J,K,NC(I,J-1,K))
203      GO TO 220
204      350 CONTINUE
205      IF (S(I,J-1,K-1).NE.0.) GO TO 340
206      IF (S(I ,J ,K-1).EQ.0.) GO TO 340
207      CALL HENKAN (I,J,K,NC(I,J-1,K))
208      CALL HENKAN (I,J,K,NC(I,J,K-1))
209      GO TO 220
210      360 CONTINUE
211      IF (S(I ,J-1,K ) .EQ.0.) GO TO 370
212      IF (S(I-1,J-1,K-1).NE.0.) GO TO 220
213      IF (S(I ,J-1,K-1).NE.0.) GO TO 220
214      IF (S(I ,J ,K-1).EQ.0.) GO TO 220
215      GO TO 280
216      370 CONTINUE
```

1-15

(FTMAIN)*

```

217      IF (S(I-1,J-1,K-1).NE.0.) GO TO 220
218      IF (S(I ,J-1,K-1).NE.0.) GO TO 310
219      IF (S(I ,J ,K-1).NE.0.) GO TO 280
220      GO TO 220
221      380 CONTINUE
222      WRITE (6,12) N
223      12 FORMAT (1H0,3/,8H NMAX = ,15)
224      DO 390 I = 1,2000
225      CS(I) = 0.
226      IGC(I) = 0
227      390 CONTINUE
228      DO 400 K = 2 , MD+1
229      DO 400 J = 2 , MD+1
230      DO 400 I = 2 , MD+1
231      IF (S(I,J,K).EQ.0.) GO TO 400
232      IGC(NC(I,J,K)) = IGC(NC(I,J,K)) + 1
233      CS(NC(I,J,K)) = CS(NC(I,J,K)) + S(I,J,K)
234      400 CONTINUE
235      WRITE (6,13)
236      13 FORMAT (1H0,3/,13H CLUSTER SIZE/1H0,7(19H K IGC CSIZE ))
237      WRITE(6,14)(K,IGC(K),CS(K),K = 1,N)
238      14 FORMAT (1H0,7(1X,14,16,F8.1))
239      DO 420 J = 1 , 20
240      ICN(J) = 100*J
241      SIG = 0.
242      DO 410 K = 1 , N
243      IF (IGC(K).GE.ICN(J)) SIG = SIG + CS(K)
244      410 CONTINUE
245      T(J) = SIG / FLOAT(MD**3)
246      420 CONTINUE
247      DO 2570 M = 1 , 201
248      IS(M) = KS(M) = 0
249      2570 CONTINUE
250      DO 2590 K = 1 , N
251      M = IGC(K) / 10 + 1
252      IF (M.GT.200) GO TO 2580
253      IS (M) = IS(M) + IGC(K)
254      KS (M) = KS(M) + 1
255      GO TO 2590
256      2580 CONTINUE
257      IS (201) = IS(201) + IGC(K)
258      KS (201) = KS(201) + 1
259      2590 CONTINUE
260      WRITE (6,15) CAE , MD , NNC
261      15 FORMAT (1H0,3/,15H CONCENTRATION=,F5.3,5X,4HMD =,I3,5X,5HNNC
262      WRITE (6,22)
263      22 FORMAT (1H0,10(13H N* SIGMA))
264      WRITE (6,23) (ICN(J),T(J),J=1,20)
265      23 FORMAT (1H0,10(16,F7.3))
266      WRITE (6,24)
267      24 FORMAT (1H0,3/,24H DISTRIBUTION OF CLUSTER/1H0,8(16H M KAZ
268      1SA))
268      WRITE (6,25)(K,KS(M),IS(M),M=1,201)
269      25 FORMAT (1H0,8(15,15,16))
270      KAIS = KAIS + 1

```


116

TMAIN)*

```
271      IF(KAIS.GT.OWARI) STOP
272      CA = CA + 0.02
273      GO TO 500
274      END
```

```
1      SUBROUTINE HENKAN (IX,JX,KX,NX)
2      COMMON MD , NC(22,22,22)
3      IF (NC(IX,JX,KX) - NX) 510,600,520
4      510 CONTINUE
5      NG = NX
6      NS = NC(IX,JX,KX)
7      GO TO 530
8      520 CONTINUE
9      NG = NC(IX,JX,KX)
10     NS = NX
11     530 CONTINUE
12     IF (KX.EQ.2) GO TO 550
13     DO 540 K1 = 2 , KX-1
14     DO 540 J1 = 2 , MD+1
15     DO 540 I1 = 2 , MD+1
16     IF (NC(I1,J1,K1).EQ.NG) NC(I1,J1,K1) = NS
17     540 CONTINUE
18     550 CONTINUE
19     IF (JX.EQ.2) GO TO 570
20     DO 560 J1 = 2 , JX-1
21     DO 560 I1 = 2 , MD+1
22     IF (NC(I1,J1,KX).EQ.NG) NC(I1,J1,KX) = NS
23     560 CONTINUE
24     570 CONTINUE
25     DO 580 I1 = 2 , IX
26     IF (NC(I1,JX,KX).EQ.NG) NC(I1,JX,KX) = NS
27     580 CONTINUE
28     600 CONTINUE
29     RETURN
30     END
```

Appendix. B. Kinetic Ising model

文献 53) と同じ方法を用いる。 計算機によって発生させた疑似乱数を用いてランダムに選ばれた格子点のスピン変数 σ_i は、次の遷移確率に従って $-\sigma_i$ に変えられる;

$$P(\sigma_i \rightarrow -\sigma_i) = \begin{cases} 1, & \text{if } E(\sigma_i) \geq E(-\sigma_i), \\ \exp\left[\frac{T_c}{T} \{E(\sigma_i) - E(-\sigma_i)\}\right], & \text{(B.1)} \\ 1, & \text{if } E(\sigma_i) < E(-\sigma_i). \end{cases}$$

ここに, $E(\sigma_i) = -\sigma_i \left\{ \frac{J}{kT_c} \sum_j' \sigma_j + \frac{MH}{kT_c} \right\},$

であり, \sum_j' は σ_i の最近接格子点についての和を意味する。 又, $J/kT_c = 0.4408$ である。 全スピンの符号が初期状態から出発して, 各スピンの符号が遷移確率 (B.1) に従って変えられる。 このプロセスが全格子点数の2倍の回数繰り返された時, 単位時間が経過したと考える。

Appendix. C.

イジング系の磁場と格子気体の圧力は、次の式によって変換される。(4.5)式参照)

$$\begin{aligned} \frac{P}{kT_c} = \frac{T}{T_c} & \left\{ \ln \left(2 \cosh \frac{2\alpha T_c}{T} \right) \right. \\ & + \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \ln \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 - k_1^2 \sin^2 \varphi}) d\varphi \Big\} \\ & - \frac{2J}{2kT_c} + \int_0^h (1 + I) dh \end{aligned} \quad (C.1)$$

ここに、 $h = \mu H / kT_c$, $\alpha \equiv J / kT_c$,

$$k_1 = 2 \cdot \frac{\tanh(2\alpha T_c / T)}{\cosh(2\alpha T_c / T)}.$$

又、単位格子の体積を1としている。

(C.1)式の右辺に現われる2つの積分のうち、前者は $[0, \pi]$ を100等分したシンプソン公式を用いて計算し、後者は、図22の磁化曲線から台形近似によって計算された。

Appendix D.

第三章で得た，臨界浸透密度の減少率， $(\rho_0^\infty - \rho_0^{T_c}) / \rho_0^\infty$ ，がほぼ 20% であるという結果が，三次元格子気体の浸透過程に対しても成立すると仮定する。次に，実在の臨界点より上の流体における浸透過程は，第一章で述べた CVF (critical volume fraction) によって決定されると仮定する。

三次元格子又は三次元物質における温度に依存する浸透過程に対して，温度 T における CVF を v_0^T とすると，(1.4) 式より $v_0^\infty = 0.15$ が成立する。上述の仮定より， $v_0^{T_c}$ は 0.12 となる。

一方，volume fraction は，原子一個の質量と体積の比 K をかけることによって密度 d に変換される。流体の臨界浸透密度を d_0^T とすれば， $d_0^T = K v_0^T$ の関係がある。

Appendix. E ベータ関数

ベータ関数 $B_2(\xi)$ は次のように定義される。

$$B_2(\xi) = \sum_S \frac{2(2S-S)!}{S!(2S-2S+2)!} \xi^S \quad (E.1)$$

次のモーメント $B_2(\xi, k)$ を定義しよう。

$$B_2(\xi, k) = \sum_S S^k \frac{2 \cdot (2S-S)!}{S!(2S-2S+2)!} \xi^S \quad (E.2)$$

S の十分大きい項の寄与を調べる。スターリングの公式を用いると

$S \gg 1$ のとき

$$S^k \frac{2 \cdot (2S-S)!}{S!(2S-2S+2)!} \xi^S \sim \frac{e^2}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{2(z-1)^{1/2}}{(z-2)^{5/2}} \cdot S^{k-5/2} \cdot \left(\frac{\xi}{\xi_0}\right)^S$$

$$\text{但し } \xi_0 = (z-2)^{2-2} / (z-1)^{2-1} \quad (E.3)$$

一般に

$\sum_{n=1}^{\infty} x^n n^{-\alpha}$ は $\alpha > 1$ の時 $|x| \leq 1$ で収束,
 $\alpha \leq 1$ の時 $|x| < 1$ で収束,

である。

従って, $B_2(\xi, k)$ は,

$k=0, k=1$ に対して,

$\xi \leq \xi_0$ で収束,

$\xi > \xi_0$ で発散,

$k \geq 2$ に対しては,

$\xi < \xi_0$ で収束

$\xi \geq \xi_0$ で発散する。

又, $k=0, 1$ に対して $\xi \leq \xi_0$ であるならば
 $B_2(\xi, k)$ の級数の第 s 項は $s \rightarrow \infty$ で 0 と
 なる。

参考文献

- 1) S.R.Broadbent and J.M.Hammersley : Proc. Camb. Phil. Soc. 53
(1957) 629
- 2) H.L.Frisch and J.M.Hammersley : J. Soc. Indust. Appl. Math.
11 (1963) 894
- 3) V.K.S.Shante and S.Kirkpatrick : Adv. Phys. 20 (1971) 325
- 4) M.E.Fisher : J. Math. Phys. 2 (1961) 620
- 5) H.L.Frisch, J.M.Hammersley and D.J.A.Welsh : Phys. Rev. 126
(1962) 949
- 6) V.A.Vyssotsky, S.B.Gordon, H.L.Frisch and J.M.Hammersley :
Phys. Rev. 123 (1961) 1566
- 7) P.Dean: Proc. Camb. Phil. Soc. 59 (1963) 397
- 8) H.L.Frisch, E.Sonnenblick, V.A.Vyssotsky and J.M.Hammersley :
Phys. Rev. 124 (1961) 1021
- 9) M.F.Sykes and J.W.Essam : J. Math. Phys. 5 (1964) 1117
- 10) M.F.Sykes and J.W.Essam : Phys. Rev. 133 (1964) A310
- 11) M.E.Fisher and J.W.Essam : J. Math. Phys. 2 (1961) 609
- 12) H.Scher and R.Zallen : J. Chem. Phys. 53 (1970) 3759
- 13) G.S.Rushbrooke and D.J.Morgan : Mol. Phys. 4 (1961) 1
- 14) H.Sato, A.Arrot and R.Kikuchi : J. Phys. Chem. Solids 10
(1959) 19
- 15) R.Kikuchi : J. Chem. Phys. 53 (1970) 2713
- 16) J.M.Ziman : J. Phys. C1 (1968) 1532
- 17) V.Ambegaokar, B.I.Halperin and J.S.Langer : Phys. Rev. B4
(1971) 2612
- 18) R.Zallen and H.Scher : Phys. Rev. B4 (1971) 4471
- 19) T.P.Eggarter : Phys. Rev. A5 (1972) 2496

- 20) V.A.Alekseev : JETP Letters 14 (1971) 195
- 21) B.J.Last and D.J.Thouless : Phys. Rev. Letters 27 (1971) 1719
- 22) J.P.Fitzpatrick, R.B.Malt and F.Spaepen : Phys. Letters 47A
(1974) 207
- 23) B.P.Watson and P.L.Leath : Phys. Rev. B9 (1974) 4893
- 24) S.Kirkpatrick : Rev. Mod. Phys. 45 (1973) 574
- 25) J.Bernasconi : Phys. Rev. B7 (1973) 2252
- 26) M.H.Cohen and J.Jortner : Phys. Rev. Letters 30 (1973) 699
- 27) N.F.Mott : Phil. Mag. 29 (1974) 613
- 28) R.Kikuchi : Phys. Rev. 81 (1951) 988
- 29) 近角, 清口 : 固体物理 3 (1968) 67
- 30) 斎藤, 藤森 : 日本金属学会報 7 (1968) 263
- 31) 可知 : 固体物理 3 (1968) 499
- 32) E.I.Kondorsky and V.L.Sedov : J. Appl. Phys. 31 (1960) 331S
- 33) S.K.Sidorov and A.V.Doroshenko : Phys. Status Solidi 16
(1966) 737
- 34) R.J.Weiss : Proc Phys. Soc. 82 (1963) 281
- 35) A.Katsuki : Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967) 199
- 36) T.Mizoguchi : J. Phys. Soc. Japan 25 (1968) 904
- 37) S.Wakoh and J.Yamashita : J. Phys. Soc. Japan 19 (1964) 1342
- 38) M.Fallot : Ann. Phys. (France) 10 (1938) 291
- 39) J.Crangle : Phil. Mag. 5 (1960) 335
- 40) J.W.Cable, E.O.Wollan and W.C.Koehler : Phys. Rev. 138 (1965)
A755
- 41) H.Fujimori and H.Saito : J. Phys. Soc. Japan 20 (1965) 293
- 42) E.I.Kondorskii and L.N.Fedotov : Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser.
Fiz. 16 (1952) 432
- 43) C.G.Shull and M.K.Wilkinson : Phys. Rev. 97 (1955) 304

- 44) M.F.Collins, R.V.Jones and R.D.Lowde : J. Phys. Soc. Japan 17
(1962) Supp. B-III, p.19
- 45) J.Crangle and G.C. Hallam : Proc. Roy. Soc. 272 (1963) 119
- 46) Y.Bando : J. Phys. Soc. Japan 19 (1964) 237
- 47) S. Kachi, H.Asano and N.Nakanishi: J.Phys. Soc. Japan 25 (1968)
285, S.Kachi and A.Asano : J.Phys. Soc. Japan 27 (1969) 536
- 48) Y.Nakamura, M.Shiga and S.Santa : J. Phys. Soc. Japan 26 (1969)
210
- 49) J.S,Kouvel and R.H.Wilson : J. Appl. Phys. 32 (1961) 435
- 50) M.F.Collins and J.B.Forsyth : Phil. Mag. 8 (1963) 401
- 51) T.E.Harris : Proc. Camb. Phil. Soc. 56 (1960) 13
- 52) L.Onsager : Phys. Rev. 65 (1944) 117
- 53) N.Ogita, A.Ueda, T.Matsubara, H.Matsuda and F.Yonezawa : J.
Phys. Soc. Japan 26 (1969) Suppl. p.145
- 54) C.N.Yang : Phys. Rev. 85 (1952) 808
- 55) J.A.Krumhansl : "Physics of solids at high pressures" eds.
C.T.Tomizuka and R.M.Emrick (Acad. Press., New York,1965)p.425
- 56) " The Properties of Liquid Metals" ed. S.Takauchi (Taylor &
Francis, London, 1973)
- 57) 米沢, 渡部, 遠藤 : 日本物理学会誌 29 (1974) 665
- 58) R.W.Schmutzler, F.Hensel and E.U.Franck : Ber. Bunsenges. Phys.
Chem. 72 (1968) 1194
- 59) I.K.Kikoin and A.P.Senchenkov : Phys. Metals Metall. 24 (1967)
74
- 60) L.J.Duckers and R.G.Ross : 56) 7) p.365
- 61) F.Hensel and E.U.Franck : Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70
(1966) 1154
- 62) F.Hensel : Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75 (1971) 619

- 63) F.Hensel and E.U.Franck : Rev. Mod. Phys. 40 (1968) 697
- 64) R.B.Stinchcombe : J. Phys. C6 (1973) L1; *ibid.* C7 (1974) 179
- 65) T.D.Lee and C.N.Yang : Phys. Rev. 87 (1952) 410
- 66) V.Schomaker and D.P.Stevenson : J. Amer. Chem.Soc. 63 (1941) 37
- 67) F.Yonezawa and M.Watabe : Phys. Rev. B8 (1973) 4540
- 68) H.Matsuda : Prog. Theor. Phys. 51 (1974) 1053
- 69) W.H.Stockmayer : J. Chem. Phys. 11 (1943) 45
- 70) S.Katsura and M.Takizawa : Prog. Theor. Phys. 51 (1974) 82
- 71) H.["]Müller-Krambhaar : Phys. Letters 50A (1974) 27